

STOPIEŃ UTLENIEŃ ATOMÓW
(C, N, O, S i P) W ZWIĄZKACH
ORGANICZNYCH ORAZ REAKCJE
UTLENIEŃ-REDUKCJI
W CHEMII ORGANICZNEJ I BIOCHEMII



Kamil Jurowski
Anna Jurowska
Małgorzata Krzeczowska

KAMIL JUROWSKI
ANNA JUROWSKA
MAŁGORZATA KRZECZKOWSKA

STOPIEŃ UTLENIEŃ ATOMÓW
(C, N, O, S i P) W ZWIĄZKACH
ORGANICZNYCH ORAZ REAKCJE
UTLENIEŃ-REDUKCJI
W CHEMII ORGANICZNEJ I BIOCHEMII

wydawnictwo

SCIENTIAE ET DIDACTICS

Kraków, 2015

ISBN 978-83-941637-8-5

Mojej najbliższej Rodzinie, która przyczyniła się do powstania tej książki, pracę tę poświęcam.

Dziękuję Pani Małgorzacie Piątek za wkład w moje wykształcenie chemiczne.

Kamil Jurowski

Wszystkim uczniom, którzy zgłębiają wiedzę w zakresie chemii.

Anna Jurowska

Książkę tę dedykuję moim młodszym współpracownikom za nieustanną inspirację i wsparcie.

Mojemu Synowi z podziękowaniami przede wszystkim za cierpliwość.

Małgorzata Krzeczewska

Tytuł: **STOPIEŃ UTLENIEŃ ATOMÓW (C, N, O, S i P) W ZWIĄZKACH ORGANICZNYCH ORAZ REAKCJE UTLENIEŃ-REDUKCJI W CHEMII ORGANICZNEJ I BIOCHEMII**

Copyright © 2015 by **Scientiae et Didactics**

Wszystkie prawa zastrzeżone. Książka jest dziełem twórców i wydawcy. Książka ani jej część nie może być przedrukowywana ani w żaden sposób reprodukowana lub odczytywana w środkach masowego przekazu bez pisemnej zgody wydawnictwa **Scientiae et Didactics** oraz wszystkich Autorów. Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych, w tym również nie może być umieszczany ani rozpowszechniany w postaci cyfrowej zarówno w Internecie, jak i w sieciach lokalnych oraz nie może być stosowany do celów dydaktycznych (instrukcje do ćwiczeń, slajdy do wykładów itp.) **bez pisemnej zgody wszystkich posiadaczy praw autorskich (wydawnictwa Scientiae et Didactics i wszystkich autorów)**. Monografia ta przeznaczona jest wyłącznie na użytek osób przygotowujących się do zajęć dydaktycznych w ramach przedstawionych zagadnień. Monografia może być pobierana zarówno ze strony wydawnictwa jak i innych źródeł wskazanych przez Autorów. Każde wykorzystanie fragmentu monografii musi być w odpowiednio widoczny i czytelny sposób wyeksponowane za pomocą cytowania, np.:

K. Jurowski, A. Jurowska, M. Krzeczowska
*Stoپیeń utlenienia atomów (C, N, O, S i P) w związkach organicznych
oraz reakcje utlenienia-redukcji w chemii organicznej i biochemii*
Scientiae et Didactics, 2015, ISBN 978-83-941637-8-5

Wydanie II w języku polskim (poprawione i uzupełnione)

Redakcja, skład i korekta: **Scientiae et Didactics**

Recenzent: **dr hab. Anna Ścisłowska-Czarnecka**

Projekt okładki i opracowanie graficzne: **Scientiae et Didactics**

Wydawnictwo **Scientiae et Didactics**, Kraków, 2015

ISBN 978-83-941637-8-5

mgr Kamil Jurowski

jurowski@chemia.uj.edu.pl



Absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie – praca pod tytułem „Zastosowanie metody LA ICP MS do obrazowania cynk w strukturach mózgu szczura jak narzędzie do badania patofizjologii depresji”. Obecnie doktorant na macierzystej jednostce – rozprawę doktorską realizuje w Zespole Analiz Toksykologicznych i Farmaceutycznych.

Jego zainteresowania dydaktyczne skupiają się wokół kilku tematów: 1) stopień utlenienia i reakcje utlenienia-redukcji w chemii organicznej oraz biochemii; 2) metodyka prezentacji multimedialnej; 3) metodyka i rozwój metod mnemotechnicznych oraz utrwalania wiedzy w kształceniu chemicznym; 4) dydaktyka oraz metodyka nauczania toksykologii; 5) metody kształcenia chemicznego, środki dydaktyczne i sceniczne; 6) metody aktywizacji; 7) opracowywanie zadań maturalnych z chemii na poziomie rozszerzonym.

Jest autorem i współautorem wielu publikacji naukowych oraz dydaktycznych (z listy A i B). Wyniki swoich badań prezentował na wielu konferencjach międzynarodowych jak i również krajowych.

mgr Anna Jurowska

jurowska@chemia.uj.edu.pl



Absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie – praca magisterska pt. „*Synteza i charakterystyka fizykochemiczna nowych kompleksów Mo(IV) z ligandami N, i N,N-donorowymi*”. Obecnie doktorantka III roku Chemii na macierzystej jednostce. Badania związane z tematem rozprawy doktorskiej realizuje w Zespole Chemii Koordynacyjnej.

W swojej pracy dydaktycznej zwraca szczególną uwagę na zagadnienia związane ze stopniem utlenienia pierwiastków bloku d oraz reakcji utlenienia – redukcji w chemii koordynacyjnej. Zajmuje się opracowywaniem i tworzeniem metod mnemotechnicznych dotyczących przedmiotów przyrodniczych. Od wielu lat zajmuje się opracowywaniem materiałów związanych z egzaminem maturalnym z chemii na poziomie rozszerzonym. Jest współautorką wielu publikacji naukowych i dydaktycznych (listy ministerialne A i B) oraz kilku monografii.

dr Małgorzata Krzeczowska

krzeczko@chemia.uj.edu.pl



Starszy wykładowca na Wydziale Chemii UJ, nauczyciel chemii w VI LO w Krakowie, a prywatnie przede wszystkim mama Mateusza.

Autorka i współautorka wielu publikacji naukowych i dydaktycznych oraz prezentacji na krajowych i międzynarodowych konferencjach. Autorka i współautorka książek: *Chemia 3. Zeszyt ucznia*; *Chemia. SMS – system mądrego szukania*; *Zbiór zadań z chemii. Poziom podstawowy i rozszerzony*; *Repetitorium z chemii*; *Chemia*; *Trener dla licealistów*.

Wykładowca, mentor i autorka scenariuszy warsztatów i prowadząca warsztaty chemiczne dla dzieci w ramach współpracy z Uniwersytetem Dzieci. Entuzjastka edukacji alternatywnej (współpraca ze szkołą Montessori w Koszarawie Bystrej). Edukator domowy. Wciąż się uczy... Wszystkie codzienne działania wynikają z pasji; są przyjemnością, jak i wyzwaniem. W czasie wolnym jeździ na rowerze, słucha muzyki klasycznej i ... pisze wiersze.



SPIS TREŚCI

i Wstęp

1. Czym jest stopień utlenienia?

- 1.1. Wartościowość chemiczna
- 1.2. Stopień utlenienia

2. Ogólne reguły ustalania stopni utlenienia

- 2.1. Reguła nie jedno ma brzmienie...
- 2.2. Przegląd i dyskusja reguł

3. Pojęcia podstawowe związane z ustalaniem współczynników stechiometrycznych w równaniach reakcji chemicznych

- 3.1. Symbolika reakcji chemicznych
- 3.2. Zapis dodatkowych informacji na temat przebiegu reakcji chemicznej
- 3.3. Dobieranie współczynników stechiometrycznych
 - 3.3.1. Metoda „Metal, niemetal, wodór, tlen”
 - 3.3.2. Metoda „ogólna”
 - 3.3.3. Metoda równań algebraicznych
 - 3.3.4. Metoda Linga (metoda podkreślenia)
 - 3.3.5. Metoda „dopisywania reagentów”

- 3.3.6. Metoda bilansu elektronowego
- 3.3.7. Metoda równań połówkowych (równania jonowo-elektronowe)
- 3.3.8. Metoda bilansu materiałowo-ładunkowego
- 3.3.9. Metoda „O.P.I.S.U.”

4. Ogólne rozważania przydatne do zagadnień związanych z reakcjami utlenienia-redukcji w chemii organicznej

- 4.1. Znaczenie reakcji utlenienia-redukcji w chemii organicznej
- 4.2. Ogólne wskazówki dotyczące reakcji utlenienia-redukcji w chemii organicznej

5. Ogólne rozważania przydatne do zagadnień związanych z reakcjami utlenienia-redukcji w biochemii

- 5.1. Znaczenie reakcji utlenienia-redukcji w biochemii
- 5.2. Przykłady układów utlenienia-redukcji w biochemii
- 5.3. Potencjał biologiczny układów utlenienia-redukcji

6. Zasady związane z przypisywaniem stopni utlenienia w związkach organicznych

- 6.1. Ustalanie stopni utlenienia atomów węgla
- 6.2. Ustalanie stopni utlenienia atomów azotu
- 6.3. Ustalanie stopni utlenienia atomów tlenu
- 6.4. Ustalanie stopni utlenienia atomów fosforu
- 6.5. Ustalanie stopni utlenienia atomów siarki

7. Reakcje synproporcjonowania związków organicznych

- 7.1. Czym są reakcje synproporcjonowania?
- 7.2. Przykłady reakcji synproporcjonowania w chemii organicznej
 - 7.2.1. Reakcja van Slyke'a
 - 7.2.2. Synteza soli diazoniowych
 - 7.2.3. Synteza azydków organicznych

8. Reakcje dysproporcjonowania związków organicznych

- 8.1. Czym są reakcje dysproporcjonowania?
- 8.2. Przykłady reakcji dysproporcjonowania w chemii organicznej
 - 8.2.1. Reakcja Canizzaro
 - 8.2.2. Reakcje rozkładu termicznego metanalu
 - 8.2.3. Dysproporcjonowanie alkoholu benzyłowego
 - 8.2.4. Dysproporcjonowanie tlenków sulfonowych

9. Przegląd reakcji utlenienia-redukcji w chemii organicznej

- 9.1. Węglowodory
- 9.2. Halogenki alkilowe
- 9.3. Alkohole i fenole
- 9.4. Aldehydy i ketony
- 9.5. Kwasy karboksylowe
- 9.6. Pochodne kwasów karboksylowe
- 9.7. Węglowodany
- 9.8. Organiczne związki azotu
- 9.9. Organiczne związki siarki

10. Bibliografia

WSTĘP

W polskiej literaturze fachowej brak jest monografii, która przedstawiałaby w wyczerpujący sposób metody, strategie, czy rozwiązania umożliwiające dobór stopni utlenienia dla atomów węgla, azotu, tlenu, siarki i fosforu w związkach organicznych. Ponadto, zagadnienia związane z ustalaniem współczynników stechiometrycznych, w równaniach utlenienia-redukcji zawierających reagenty organiczne, często w literaturze polskiej, jak i światowej są bagatelizowane lub uznane za zbyt oczywiste i niewymagające opracowania.

Zagadnienie to od wielu lat inspirowało Autorów niniejszej monografii do głębszego pochylenia się nad tymi tematami. W niniejszej monografii Autorzy przedstawiają zarówno podstawowe zasady, reguły i pojęcia dotyczące podstaw reakcji utlenienia-redukcji, jak również zagadnienia bardziej zaawansowane oraz szeroką gamę przykładów równań reakcji utlenienia-redukcji w chemii organicznej.

We współczesnym Świecie dominuje komputeryzacja i cyfryzacja, a coraz większa liczba publikacji i monografii występuje w postaci elektronicznej (e-booki). W tego typu rozwiązaniach można dopatrywać się zarówno wad, jak i zalet, niemniej jest to obecnie jedyny możliwy środek przekazu do najszerszego grona odbiorców. Taki właśnie

cel przyświecał Autorom niniejszej pracy, którzy zdecydowali się wydać monografię tylko w postaci elektronicznej.

Autorzy dokonali możliwie największych starań, aby uniknąć ewentualnych błędów; niemniej zdają sobie sprawę z ewentualnych niedoskonałości pracy i proszą o zgłaszanie swoich wątpliwości bezpośrednio na adresy umieszczone w notach biograficznych.

Autorzy

Kamil Jurawski

Anna Jurawska

Margaryta Krzeczowska

Kraków, czerwiec 2015

1

Czym jest stopień utlenienia?

1.1. Wartościowość chemiczna

Pojęcie „**wartościowości chemicznej**” zostało wprowadzone do chemii w XIX w., a wraz z rozwojem wiedzy o wiązaniach chemicznych (np. elektronowej teorii walencyjności/wiązalności) zagadnienie to (tzw. „**wartościowość stechiometryczna**”) uzupełniono o nowe terminy, umożliwiające w sposób wystarczający opisanie różnorodnych postaci wiązań chemicznych.

Geneza wartościowości miała miejsce podczas pierwszych doświadczalnych ustaleń składu pierwiastkowego związków chemicznych i formułowania na tej podstawie wzorów chemicznych. Zauważono wówczas, że pierwiastki chemiczne charakteryzują się określoną prawidłowością przy tworzeniu wiązań chemicznych - cechą tą nazwał po raz pierwszy „**wartościowością**” w roku 1868 szwajcarski chemik Johannes Wislicenus. Na przestrzeni wieków, pojęcie wartościowości poddawane było różnym uściśleniom oraz

licznym modyfikacjom. Ostatecznie przyjęło się uważać wartościowość jako odpowiednią liczbę „kresiek”, umieszczaną przy symbolu chemicznym pierwiastka (lub nad nim).

Pojęcie wartościowości posiada znaczenie historyczne, ale nadal jest ważne oraz szczególnie istotne zwłaszcza w początkowych etapach edukacji chemicznej. Koncepcja wartościowości pełni bardzo istotne znaczenie w przypadku obliczeń stechiometrycznych, jak również do konstrukcji wzorów strukturalnych oraz uzgadniania współczynników w równaniach reakcji chemicznych. W sytuacjach tych niezbędna jest bowiem wiedza na temat stosunków w jakich łączą się atomy różnych pierwiastków.

Obecnie, w zależności od źródła literaturowego, pojęcie wartościowości chemicznej można zdefiniować w różnorodny sposób. Dobrze znana i powszechnie stosowana definicja tego pojęcia jest oparta na liczbie wiązań, jakie może utworzyć dany atom. Poniżej przedstawiono definicje wartościowości, które funkcjonują często w praktyce szkolnej:

*„**Wartościowość** (walencyjność) pierwiastka to liczba wiązań kowalencyjnych, które może utworzyć atom pierwiastka.”*

L. Jones, P. Atkins,
Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 345.

„wartościowość (walencyjność) – zdolność pierwiastka chemicznego do tworzenia wiązań chemicznych. Atom tworzący n wiązań chemicznych z innymi atomami jest n -wartościowy, np. węgiel ma wartościowość 4, bo może tworzyć (i zazwyczaj tworzy) cztery wiązania”.

P. Chmielewski, A. Jeziński,
Chemia – słownik encyklopedyczny,
Wydawnictwo Europa, 2001, str. 578.

„Wartościowość danego pierwiastka odpowiada między innymi ilości atomowych wiązań chemicznych \uparrow wytworzonych przez atom tego pierwiastka w cząsteczce związku chemicznego. Wartościowość przyjęto oznaczać cyfrą rzymską (...) Znajomość wartościowości pozwala ustalać wzory związków chemicznych”.

P. Kozyra (red.),
Chemia – słownik szkolny,
Zielona Sowa, 2004, str. 376.

„Do obliczeń stechiometrycznych, podobnie jak do konstrukcji wzorów i równań chemicznych, potrzebna jest znajomość stosunków, w jakich łączą się atomy różnych pierwiastków. Informuje o tym właśnie wartościowość stechiometryczna (zazwyczaj nazywana krótko wartościowością)”.

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger,
Nowoczesne kompendium chemii,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 151.

„(...) termin „wartościowość” został sformułowany pierwotnie jako zdolność atomów do wzajemnego łączenia się”.

J. Pajdowski,
Chemia ogólna,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 1993, str. 105.

Ponieważ przytoczone definicje często w środowisku chemicznym były uznawane nierzadko za zbyt ogólne, stąd próbą zmian było wprowadzenie innej definicji. W odmiennym podejściu, wartościowość można zdefiniować, opierając się na uwzględnieniu **jednowartościowości** pierwiastka chemicznego. W ujęciu tym wartościowość danego pierwiastka jest odzwierciedleniem liczbie związanych z nim jednowartościowych pierwiastków. Poniżej przedstawiono kilka definicji zaczerpniętych z różnych źródeł literaturowych:

*„**Wartościowość stechiometryczna** danego pierwiastka informuje, z iloma jednowartościowymi atomami innego pierwiastka zwiąże się jeden jego atom. (...) **Za jednowartościowe uważane są wszystkie te pierwiastki, których atomy (w związkach binarnych¹) nie wiążą się nigdy z więcej niż jednym atomem innego pierwiastka”.***

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger,
Nowoczesne kompendium chemii,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 151.

¹ Związki binarne - substancje chemiczne, których cząsteczki składają się z atomów tylko dwóch pierwiastków (niekoniecznie z wyłącznie dwóch różnych atomów). Do przykładowych z.b. należą: NaCl, CO₂, C₂H₆, SF₆ itp.

„Wartościowość stechiometryczna. Wartościowość stechiometryczna określa, ile atomów uznanych za jednowartościowe może związać lub zastąpić atom danego pierwiastka”.

L. Kolditz,
Chemia nieorganiczna, t. 1.,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 1994, str. 68.

„W najprostszym przypadku, wartościowość pierwiastka określa liczbę atomów wodoru, lub podwojonych atomów tlenu, tworzących z tym pierwiastkiem związek chemiczny”.

Praca zbiorowa,
Encyklopedia szkolna - chemia,
WSiP, 2001, str. 635.

„Wartościowość, liczba atomów wodoru, z którymi reaguje dany pierwiastek”.

P. Kozyra (red.),
Chemia – słownik szkolny,
Zielona Sowa, 2004, str. 376.

W przytoczonych definicjach wartościowości (stechiometrycznej) jest uwzględniana jednowartościowość. Jako szandarowy przykład pierwiastka chemicznego, charakteryzującego się jednowartościowością, przyjęło się uznawać atom wodoru. Stąd

często wartościowość stechiometryczna określana jest za pomocą liczby atomów wodoru, z którymi łączy się jeden atom danego pierwiastka.

Pojęcie wartościowości stechiometrycznej zostało wprowadzone do użytku chemicznego przed poznaniem budowy atomu (XIX w.), dlatego nie jest ono zgodne ze wszystkimi aspektami związanymi z układem okresowym pierwiastków chemicznych. Jednakże z uwagi na fakt, iż wartościowość stechiometryczna pozostaje w zgodzie z liczbą elektronów, bezpośrednio uczestniczących w tworzeniu wiązania dla wielu pierwiastków (pierwiastków grup: 1 - 2 oraz 13 - 17), można wyprowadzić/określić ją bezpośrednio z układu okresowego.

Możliwe jest bowiem założenie, iż dla pierwiastków grup: 1 - 2 oraz 13 - 17, numer grupy odpowiada liczbie elektronów walencyjnych, która oznacza równocześnie największą (maksymalną) wartościowość pierwiastka. Wynika stąd, iż można dojść do następujących wniosków:

„numer grupy głównej = największa możliwa wartościowość (wiązalność) pierwiastka”

<i>grupa główna</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>
<i>największa wartościowość</i>	1	2	3	4	5	6	7
<i>inne wartościowości</i>				2	3	4	5
						2	3
							1

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger,
Nowoczesne kompendium chemii,
 Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 152.

W przedstawionym cytacie (ostatni wiersz tabeli) pojawiło się stwierdzenie „*inne wartościowości*”. Warto zwrócić uwagę na pojęcie, które w różny sposób funkcjonuje w literaturze:

„Różnorodność stopni utlenienia (pojęcia używanego dziś chętnie zamiast wartościowości), na których występują liczne pierwiastki (...) pozwala wnioskować o możliwości przyjmowania przez nie kilku różnych wartościowości stechiometrycznych. Pierwiastki te mogą z tym samym pierwiastkiem tworzyć związki o różnym składzie stechiometrycznym”

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger,
Nowoczesne kompendium chemii,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 152.

*„Zdolność tworzenia przez pierwiastek związków o różnych liczbach wiązań nazywamy jego **zmienną wartościowością**. (...)”*

„Pierwiastki, które mogą rozszerzać swe oktety, wykazują zmienną wartościowość (kwalencyjność), zdolność tworzenia różnej liczby wiązań kwalencyjnych”

L. Jones, P. Atkins,
Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 338 i 360.

„Większość pierwiastków może przyjmować kilka wartościowości (ten sam pierwiastek może zatem tworzyć związki chemiczne z różną liczbą wiązań), co jest wynikiem posiadania przez ich atomy więcej niż jednego elektronu walencyjnego[†]”.

P. Kozyra (red.),
Chemia – słownik szkolny,
Zielona Sowa, 2004, str. 376.

W rzeczywistości pojęcie to stanowi odkrycie Alfreda Wernera, który w swojej teorii koordynacyjnej (1893 r.) zauważył, że większość pierwiastków w związkach chemicznych wykazuje dwa typy wartościowości:

„Werner dokonał swego największego odkrycia w chwili natchnienia (w 1893 r., o 2 godzinie w nocy), gdy zrozumiał, że liczba grup związanych z atomem (którą nazwał wartościowością poboczną, czyli wtórną) nie musi być równa liczbie utlenienia (którą nazwał wartościowością główną, czyli pierwotną). Ponadto przyjęł, że dla dowolnego pierwiastka wartościowości pierwotne i wtórne mogą zmieniać się niezależnie od siebie”.

S. Kettle,
Fizyczna chemia nieorganiczna,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999, str. 19.

W związku z powyższym można przyjąć, że:

- **Wartościowość zmienna** – możliwość posiadania przez atom danego pierwiastka więcej niż jednej wartości wartościowości (np. dla atomu chloru wartościowości mają wartości: I, III, V oraz VII);
- **Wartościowość pierwotna**² – wartościowość wynikająca z numeru grupy;
- **Wartościowość wtórna**³ (**poboczna**) – liczba grup związanych z atomem.

Warto również zwrócić uwagę na to, że Werner opracowywał koncepcje wartościowości w celu wyjaśnienia natury związków koordynacyjnych, gdzie przyjął, że:

- Każdy pierwiastek chemiczny wykazuje dwa typy wartościowości – główną (pierwotną) i poboczną (wtórna);
- Każdy pierwiastek dąży do „wysycenia” wartościowości pierwotnej i wtórnej, przy czym dany atom może wysycić jednocześnie obie;
- Wartościowość pierwotna umożliwia dysocjację elektrolityczną, a wtórna tego nie dopuszcza;

² Obecnie termin ten definiowany jest jako *stopień utlenienia*.

³ Obecnie termin ten definiowany jest jako *liczba koordynacyjna*.

- Wartościowość wtórna ściśle określa położenie poszczególnych pozycji koordynacyjnych wokół jonu metalu w kompleksie;

Wynika z tego, iż pierwiastki mogą tworzyć liczbę wiązań często w więcej niż w jeden sposób. Innymi słowy, dany pierwiastek chemiczny może przyjmować więcej niż jedną wartościowość, tzn. może tworzyć związki, w których występują różne liczby wiązań z tym pierwiastkiem. Przykładem takiego zachowania jest fakt występowania w chemii wielu związków chemicznych, w których dany atom posiada więcej niż jedną wartość wartościowości, np. PbCl_2 oraz PbCl_4 , PCl_3 oraz PCl_5 . W jaki sposób można wytłumaczyć tego typu obserwacje wśród związków chemicznych?

W pierwszym sposobie wytłumaczenia wartościowości zmiennej, należy zwrócić uwagę, że niektóre pierwiastki mogą tworzyć więcej niż jeden typ kationu. Przykładowo, w grupie 13. atom glinu może tworzyć tylko jeden rodzaj kationu – Al^{3+} , z kolei jednak atom indu tworzyć może dwa rodzaje kationów – In^{3+} , jak i również In^+ . Zachowanie pierwiastków, polegające na tendencji do tworzenia jonów o ładunku dwie jednostki mniejszym, zaobserwowano także dla innych pierwiastków – np.: Tl^+ i Tl^{3+} , Sn^{2+} i Sn^{4+} , Pb^{2+} i Pb^{4+} , Sb^{3+} i Sb^{5+} oraz Bi^{3+} i Bi^{5+} . Obserwowana tendencja określana jest w chemii jako efekt wolnej (biernej) pary elektronowej.

Drugim sposobem wyjaśnienia występowania wartościowości zmiennej jest zwrócenie uwagi

na odstępstwa od reguły oktetu. Sposób wytłumaczenia tego podaje w swoim podręczniku L. Jones oraz P. Atkins:

*„W przypadku gdy spełniona jest reguła oktetu, osiem elektronów wypełnia powłokę walencyjną, tworząc konfigurację gazu szlachetnego ns^2np^6 . Gdy jednak centralny atom w cząsteczce ma puste orbitale d, może pomieścić – 10, 12 lub nawet więcej elektronów. Elektrony w takiej **rozszerzonej powłoce walencyjnej** lub „rozszerzonym oktecie” mogą występować jako wolne pary lub mogą być wykorzystane przez atom centralny do utworzenia dodatkowych wiązań.*

Ponieważ do pomieszczenia dodatkowych elektronów potrzebna jest dostateczna liczba orbitali walencyjnych, tylko atomy niemetali w okresie 3 lub dalszych mogą mieć rozszerzone oktety. W przypadku tych pierwiastków istnieją puste orbitale d w powłoce walencyjnej atomu. Inny czynnik – być może główny – decydujący o tym, czy z centralnym atomem może wiązać się więcej atomów, niż to wynika z reguły oktetu, to rozmiary atomu.”

L. Jones, P. Atkins,
Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje,
 Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 360.

Powyższy cytat wyjaśnia możliwość występowania wartościowości zmiennej. Przykładem może być istnienie takich związków jak chlorek fosforu(III) oraz chlorek fosforu(V). W pierwszym przypadku zostaje spełniona reguła oktetu elektronowego, z kolei w przypadku chlorku fosforu(V) można przyjąć, że:

„W PCl_5 atom P rozszerzył swój oktet do 10 przez wykorzystanie jednego orbitalu 3d. ”

L. Jones, P. Atkins,
Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 361.

Trzecim sposobem potwierdzenia występowania wartościowości zmiennej jest budowa i właściwości związków koordynacyjnych. Budowa kompleksu w najprostszym ujęciu sprowadza się do atomu centralnego połączonego z tzw. ligandami. Liczba koordynacyjna jest to liczba bezpośrednich wiązań utworzonych przez pary elektronowe liganda uwspólnianie z atomem (jonem) centralnym.

Przedstawione powyżej wyjaśnienia możliwości występowania zjawiska wartościowości zmiennej podsumowano krótko poniżej:

- **Efekt wolnej (biernej) pary elektronowej** – tendencja do tworzenia jonów o ładunku o dwie jednostki mniejszym, niż to wynika z numeru grupy (np.: Pb^{4+} i Pb^{2+} ; In^{3+} i In^+);
- **Zmiana oktetu** – zjawisko obserwowane w przypadku pierwiastków, które charakteryzują się wartościowością zmienną, konsekwentnie posiadają zdolność do tworzenia różnej liczby wiązań kowalencyjnych; pierwiastki takie mogą rozszerzać swoje oktety elektronowe (np. w PCl_5

– w tym przypadku wymagany oktet elektronowy zwiększony jest do 10 przez wykorzystanie jednego ze swych orbitali typu d);

- **Liczba koordynacyjna (LK) kompleksu⁴** – liczba bezpośrednich wiązań utworzonych przez pary elektronowe liganda uwspólnianie z atomem (jonem) centralnym.

Współcześnie, w polskiej edukacji chemicznej, pojęcie **wartościowości chemicznej** jest nadal stosowane i definiowane jako liczba określająca liczbę wiązań, jakie może utworzyć atom danego pierwiastka z innym atomem. Pojęcie to jest wprowadzane już na początku edukacji chemicznej (w gimnazjum), gdyż jest wielkością przydatną w początkowym okresie nauki chemii – ułatwia bowiem zapisywanie zarówno wzorów sumarycznych, jak i strukturalnych. Niemniej, pojęcie wartościowości jest pojęciem często mylnym, niejednoznacznym i czasami nie ma zastosowania, m.in.:

1. Jednym z ograniczeń jest samo założenie co do wartościowości - przyjmuje ona wartości bezwzględne, co powoduje, że zarówno atom pierwiastka przyjmującego, jak i oddającego elektrony przyjmuje taki sam znak;

⁴ Liczba koordynacyjna nazywana była początkowo przez Alfreda Wernera jako „wartościowość wtórna”.

2. Istnieją przypadki, w których liczba wiązań kowalencyjnych jest mniejsza niż wartościowość (np. węgiel tworzy zarówno CO_2 , jak i również CO);
3. Informacja na temat wartościowości danego pierwiastka jest niepraktyczna, gdyż często musi być interpretowana intuicyjnie;
4. Dokładniejsza analiza pojęcia wartościowości może prowadzić do nieoczekiwanych wyników (np. dla CO zakłada się, że wiązanie między atomami węgla i tlenu jest wiązaniem podwójnym, okazuje się jednak, że wiązanie to jest w rzeczywistości wiązaniem potrójnym).

Przytoczone w tym rozdziale zagadnienia, związane z pojęciem wartościowości stanowią bardzo ważne pojęcia w chemii - nie tylko z koncepcyjnego punktu widzenia, ale również o niebagatelnym znaczeniu w dydaktyce chemii. Konsekwencją problematyki ze stosowaniem, jak i również aktualnością pojęcia wartościowości, obecnie w chemii powszechnie wykorzystuje się o wiele bardziej uniwersalne oraz użyteczniejsze pojęcie – **stopień utlenienia**.

1.2. Stopień utlenienia

Czym jest stopień utlenienia? Udzielenie odpowiedzi na to pozornie proste pytanie wcale nie jest łatwe. Pojęcie to jest stosowane zarówno na poziomie szkoły ponadgimnazjalnej, jak i również studiów wyższych.

Pojęcie to funkcjonuje powszechnie w literaturze zarówno polskiej, jak i zagranicznej oraz stanowi podstawę dobierania współczynników stechiometrycznych w równaniach reakcji chemicznych. Generalnie uznaje się, że każdemu atomowi danego pierwiastka w związkach chemicznych można przypisać pewną wartość liczbową wyrażoną za pomocą cyfr rzymskich, którą określa się terminem „*stopień utlenienia*”. Zazwyczaj pojęcie to na pierwszych etapach edukacji chemicznej wprowadza się w analogii do pojęcia „*wartościowości chemicznej*”. Niemniej nie jest to prawidłowe uproszczenie. Poniżej przedstawiono różne definicje tego pojęcia, występujące w różnych polskich źródłach literaturowych:

*„**Stopień utlenienia** to pojęcie umowne (zapisywane cyfrą rzymską). Stopień utlenienia pierwiastka w danym związku chemicznym jest to liczba dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jakie przypisalibyśmy atomom danego pierwiastka w związku, gdyby wszystkie wiązania utworzone przez ten atom były jonowe”.*

M. Krzeczowska, J. Loch, A. Mizera
Repetitorium liceum chemia*
 Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010, str. 219

*„**Stopień utlenienia** (S_{utl}) traktuje się jak umowną liczbę elektronów, które dany atom przekazał lub przyjął od innego atomu w ramach tworzenia z nim wiązania chemicznego. Stopień utlenienia atomów pierwiastka w stanie wolnym (atomów lub cząsteczek homo-*

jądrowych) wynosi więc zero, a stopnie utlenienia atomów w związkach można obliczyć zgodnie z kilkoma ogólnymi regułami (...)”.

M. Łuczyński i inni,
Podstawy chemii organicznej,
Wydawnictwo UWM, 2007, str. 230.

*„**Stopień utlenienia pierwiastka** w danym związku chemicznym jest to ładunek jonu, jaki przypisałibyśmy atomom pierwiastka w związku, gdyby wszystkie wiązania utworzone przez ten atom miały charakter jonowy”.*

M. Krzeczowska,
Chemia – System Mądrego Szukania (SMS),
Park, 2005, str. 15.

*„**stopień utlenienia pierwiastka, liczba utlenienia pierwiastka**, umowna (formalna) liczba elektrycznych ładunków elementarnych (dodatnich lub ujemnych), jaką posiadałby atom pierwiastka, gdyby wszystkie wiązania utworzone przez ten atom w danym związku chemicznym były jonowe.”*

P. Kozyra (red.),
Chemia – słownik szkolny,
Zielona Sowa, 2004, str. 329.

*„**stopień utlenienia** to liczba odpowiadająca ładunkowi, jaki miałby atom, gdyby elektrony uczestniczące w tworzeniu wiązania z innymi atomami zostały mu*

całkowicie oddane lub zabrane. Jest to zatem ładunek, jaki atom miałby, gdyby utworzony przez niego związek miał charakter jonowy”.

P. Chmielewski, A. Jezierski,
Chemia – słownik encyklopedyczny,
Wydawnictwo Europa, 2001, str. 528.

„Stopniem utlenienia pierwiastka, wchodzącego w skład określonej substancji, nazywamy liczbę dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jakie przypisalibyśmy atomom tego pierwiastka, gdyby cząsteczki tej substancji miały budowę jonową”.

A. Bielański,
Podstawy chemii nieorganicznej, t. 1.,
Wydawnictwo naukowe PWN, 2006, str. 369.

„Gdy atomy danego pierwiastka są związane z atomami innego pierwiastka, tworząc cząsteczki lub jony, wtedy liczba utlenienia może być określona jako ładunek, którym byłby obdarzony jeden atom danego pierwiastka, gdyby elektrony w cząsteczce lub jonie zostały w pewien sposób przydzielone poszczególnym atomom”.

A. Śliwa (red.),
*Obliczenia chemiczne: zbiór zadań
z chemii ogólnej i analitycznej,*
Wydawnictwo Naukowe PWN, 1971, str. 391.

Obliczanie stopni utlenienia, a w zasadzie przypisywanie ich liczbowych wartości konkretnym atomom danych pierwiastków chemicznych, opiera się na zasadach umownych (formalnych), teoretycznych oraz arbitralnych. Oznacza to, że stopień utlenienia nie jest wielkością fizyczną i jako taki nie istnieje. Wynika stąd, iż pojęcie to w zasadzie należy rozpatrywać tylko jako przydatne „narzędzie” do celów klasyfikacji związków nieorganicznych oraz podstawę prostej metody bilansowania równań reakcji utlenienia-redukcji – metody bilansu elektronowego.

Oprócz przedstawionych wcześniej prostych definicji, istnieje wiele innych sposobów definiowania pojęcia *stopień utlenienia*. Pojęcia te funkcjonują zarówno w literaturze kierowanej dla uczniów, jak i studentów. W celu przybliżenia różnorodności i ukazania globalnego wydźwięku tego pojęcia, poniżej przedstawiono różnorodne definicje w zależności od źródła literaturowego:

„Stopień utlenienia (liczba utlenienia). Stopień utlenienia pierwiastka w cząsteczce można wyznaczyć przez rozłożenie cząsteczki na jony lub obojętne atomy przy uwzględnieniu ich względnych powinowactw elektronowych. Stopień utlenienia określony jest przez znak i liczbę ładunków podaną za pomocą cyfr arabskich, umieszczoną nad symbolem danego pierwiastka w związku”.

L. Kolditz,
Chemia nieorganiczna,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 1994, str. 68.

„Zmianę ładunku i odpowiednią liczbę utraconych lub pobranych elektronów można łatwo określić w przypadku jonów jednoatomowych. (...) W celu rozszerzenia tych pojęć (utlenienia i redukcji) na cząsteczki i jony wieloatomowe chemicy obmyślili metodę śledzenia przemieszczenia elektronów przez przypisanie każdemu pierwiastkowi stopnia utlenienia. Z definicji stopnia utlenienia wynika, że zwiększenie stopnia utlenienia oznacza utlenianie. Zmniejszenie stopnia utlenienia oznacza redukcję (...). „Stopień utlenienia – efektywny ładunek atomu w związku, obliczony zgodnie z pewnymi regułami (...)”.

L. Jones, P. Atkins,
Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 120 i B23.

„[...] **stopień utlenienia** atomu jest to liczba odpowiadająca ładunkowi elektrycznemu, jaki posiadałby atom, gdyby elektrony występujące w związku zostały przekazane atomom w określony sposób. To przekazywanie elektronów jest do pewnego stopnia dowolne, ale sam sposób postępowania jest korzystny, ponieważ pozwala uzyskać dane co do wartościowości pierwiastków w związku, bez szczegółowego rozpatrywania jego struktury, jak również może stanowić podstawę prostej metody bilansowania równań reakcji utleniania-redukcji”.

L. Pauling, P. Pauling,
Chemia,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 1983, str. 165.

„Stopień utlenienia atomu, liczba utlenienia, liczba określająca formalny ładunek danego atomu w związku chemicznym pozostały po usunięciu z cząsteczki wszystkich innych atomów w postaci jonów; może przyjmować wartość dodatnią, ujemną lub zerową”.

„Stopień utlenienia we wzorach chemicznych zapisuje się liczbą rzymską (w odróżnieniu od ładunku jonu zapisywanego liczbą arabską) (...)”.

„(...) mają charakter tylko formalny i nie są rzeczywistymi ładunkami atomów”.

„Terminem stopień utlenienia atomu można posługiwać się głównie przy rozpatrywaniu związków jonowych, choć jest również stosowany do opisu atomów w cząsteczkach mających wiązania wielokrotne, a nawet nietypowe wiązania (...)”.

Praca zbiorowa,
Encyklopedia szkolna. Chemia,
WSiP, 2001, str. 578 - 579.

„Atomowi w wieloatomowej cząsteczce (jonie) można przypisać efektywną liczbę ładunkową nazwaną stopniem utlenienia, ω . (...) Stopień utlenienia definiuje się w ten sposób, że zwiększenie jego wartości ($\Delta\omega > 0$) odpowiada utlenieniu, a zmniejszanie ($\Delta\omega < 0$) odpowiada redukcji”.

P. W. Atkins,
Podstawy chemii fizycznej,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999, str. 593-594.

„Stopień utlenienia określa, jaki ładunek w zdefiniowanym związku miałby pierwiastek, gdyby wszystkie występujące w nim pierwiastki miały postać jonów”.

„Dla wszystkich jonów jednoatomowych ich stopień utlenienia równy jest wartościowości jonowej”.

„I w nazwach, i najczęściej we wzorach, podaje się wyłącznie te stopnie utlenienia, które są ważne w danym przypadku”.

„Utlenianie to wzrost stopnia utlenienia. Redukcja to zmniejszenie stopnia utlenienia”

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger,
Nowoczesne kompendium chemii,
 Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 153-154.

Na koniec tego rozdziału warto przytoczyć definicję⁵ stopnia utlenienia zalecaną przez Unię Chemii Czystej i Stosowanej (ang. IUPAC):

„A measure of the degree of oxidation of an atom in a substance. It is defined as the charge an atom might be imagined to have when electrons are counted according to an agreed-upon set of rules (...).”

A. McNaught i inni,
IUPAC. Compendium of Chemical Terminology,
 Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997,
<http://goldbook.iupac.org>

⁵ Autorzy zdecydowali się nie tłumaczyć oryginalnej definicji, aby nie utracić jej sensu chemicznego.

Przedstawione wcześniej definicje i informacje na temat stopnia utlenienia, wskazują na dużą różnorodność interpretacji i rozumienia tego niezwykle ważnego pojęcia chemicznego. Analizując wszystkie przytoczone wcześniej informacje można wyciągnąć pewne uogólnione wnioski dotyczące natury oraz właściwości stopnia utlenienia:

- **Pojęcie stopnia utlenienia jest czysto teoretyczne, arbitralne oraz umowne;**
- **Wartości stopni utlenienia atomu danego pierwiastka zawsze bazują na założeniach arbitralnych;**
- **W każdym przypadku należy założyć, że wiązania między atomami są wiązaniami typu jonowego;**
- **Stopień utlenienia można utożsamić z ładunkiem elektrycznym atomu danego pierwiastka;**
- **Stopień utlenienia służy do ustalania współczynników stechiometrycznych w równaniach reakcji;**
- **Wartości liczbowe stopni utlenienia zapisują się bezpośrednio nad atomem danego pierwiastka w związku chemicznym za pomocą cyfr rzymskich⁶.**

⁶ Kiedyś wartości liczbowe stopni utlenienia zapisywane były za pomocą cyfr arabskich w celu odróżnienia tego pojęcia od pojęcia wartościowości. Z uwagi na praktyczne wyparcie pojęcia wartościowości przez pojęcie stopnia utlenienia, obecnie zgodnie z zaleceniami Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), wartości stopnia utlenienia zapisuje się wyłącznie w postaci cyfr rzymskich.

Źródła literaturowe:

L. Jones, P. Atkins, *Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 120, 345, 338 i 360.

P. Chmielewski, A. Jezierski, *Chemia – słownik encyklopedyczny*, Wydawnictwo Europa, 2001, str. 578.

P. Kozyra (red.), *Chemia – słownik szkolny*, Zielona Sowa, 2004, str. 376.

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger, *Nowoczesne kompendium chemii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 151 - 152.

J. Pajdowski, *Chemia ogólna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1993, str. 105.

L. Kolditz, *Chemia nieorganiczna, t.1.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1994, str. 68.

Praca zbiorowa, *Encyklopedia szkolna - chemia*, WSiP, 2001, str. 635.

S. Kettle, *Fizyczna chemia nieorganiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999, str. 19.

M. Krzeczowska, J. Loch, A. Mizera, *Repetitorium* liceum chemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010, str. 219.

M. Krzeczowska, *Chemia – System Mądrego Szukania*, Park, 2005, str. 15.

M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasilewski, *Wstęp do Chemii Koordynacyjnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010, str. 5 – 6.

M. Łuczyński, J. Wilamowski, M. Góra, B. Kozik, L. Smoczyńska, *Podstawy chemii organicznej*, Wydawnictwo UWM, 2007, str. 230.

A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej, t.1.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006, str. 369.

L. Pauling, P. Pauling, *Chemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1983, str. 165.

P. W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999, str. 593 - 594.

A. McNaught i inni, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997, <http://goldbook.iupac.org>.

V. Gupta, et. al., *Assigning Oxidation States to Organic Compounds via Predictions from X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Discussion of Approaches and Recommended Improvements*, Journal of Chemical Education, 2013, 91(2), str. 232 - 238.

H. Looock, *Expanded definition of the oxidation state*, Journal of Chemical Education, 2010, 88 (3), str. 282 - 283.

J. Packer, S. Woodgate, *Lewis structures, formal charge, and oxidation numbers: A more user-friendly approach*, Journal of Chemical Education, 1991, 68(6), str. 456 – 458.

T. P. Silverstein, *Oxidation and Reduction: Too Many Definitions?*, Journal of Chemical Education, 2010, 88(3), str. 279 - 281.

A. Woolf, *Oxidation numbers and their limitations*, Journal of Chemical Education, 1988, 65(1), str. 45 – 46.

C. Jørgensen, *Oxidation numbers and oxidation states*, Springer Science & Business Media, 2012, str. 112 - 113.

G. Calzaferri, *Oxidation numbers*, Journal of Chemical Education, 1999, 76(3), str. 362 – 363.

W. Jensen, *Oxidation States versus Oxidation Numbers*, Journal of Chemical Education, 2011, 88(12), str. 1599 - 1600.

G. Parkin, *Valence, Oxidation number, and formal charge: three related but fundamentally different concepts*, Journal of Chemical Education, 2006, 83(5), str. 791 – 799.

W. Jensen, *The origin of the oxidation-state concept*, Journal of Chemical Education, 2007, 84 (9), str. 1418 – 1419.

2

Ogólne reguły ustalania stopni utlenienia

2.1. Reguła nie jedno ma brzmienie...

W celu przypisania odpowiednich stopni utlenienia atomu danego pierwiastka chemicznego należy oprzeć się na pewnych regułach i zasadach. Należy zwrócić uwagę, iż reguły te muszą być względem się spójne. Jednakże, w zależności od danego źródła literaturowego, można zauważyć znaczne różnice w wielu przypadkach. Często reguły przedstawiane w wielu źródłach (podręczniki szkolne/akademickie) nie są całkowicie wolne od niejasności i jakkolwiek sam sposób stosowania ich jest prosty, o tyle do posługiwania się nimi wymaga niekiedy znacznej dozy intuicji chemicznej i znajomości budowy cząsteczek. Sytuacje wątpliwe, niejednoznaczne, jak również liczne dylematy, problemy uczniów oraz studentów, skłoniły Autorów niniejszej monografii do pochylenia się nad tym pozornie błahym zagadnieniem.

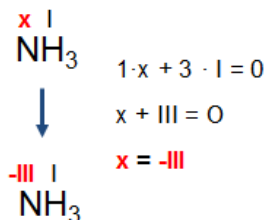
W podrozdziale 2.2. przedstawiono dogłębną dyskusję na temat każdej z reguł.

2.2. Przegląd i dyskusja reguł

REGUŁA 1.

Suma stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład cząsteczki obojętnej elektrycznie wynosi zawsze zero.

Powyższa reguła stanowi podstawową zasadę, zgodnie z którą atomy pierwiastków chemicznych, wchodzących w skład cząsteczki, posiadają własny wkład, który w efekcie musi być równy 0. Oznacza to, że najprostszą cząsteczką heteroatomową posiada atomy, z których jeden musi mieć stopień dodatni, a drugi ujemny. Przykładowo w NaCl, stopień utlenienia sodu wynosi I, z kolei stopień utlenienia chloru wynosi –I. Jeśli natomiast rozpatrywać cząsteczkę amoniaku – NH₃, wówczas można łatwo wyliczyć, że stopień utlenienia atomu azotu wynosi –III, ponieważ:



REGUŁA 2.

Suma stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład jonu prostego (atom obdarzony ładunkiem) jest równa zawsze ładunkowi jonu.

Przedstawiona wyżej reguła jest analogiczna do wcześniej przedstawionej (reguła 1.) z tą jednak różnicą, iż dotyczy jonów prostych. Jako jon prosty należy rozumieć:

„Jon prosty, atom obdarzony ładunkiem elektrycznym, np. Cl, S²⁻, Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Al³⁺ (...)”.

P. Chmielewski, A. Jeziński,
Chemia – słownik encyklopedyczny,
 Wydawnictwo Europa, 2001, str. 147.

Przykładem niech będzie jon siarczkowy S²⁻. W anionie tym, stopień utlenienia atomu siarki wynosi –II, ponieważ ładunek anionu siarczkowego wynosi -2.

REGUŁA 3.

Pierwiastkom w stanie wolnym we wszystkich odmianach alotropowych (niezależnie od liczby atomów w cząsteczce) przypisuje się stopień utlenienia równy zero.

Przedstawiona wyżej reguła stanowi fundamentalną zasadę, zgodnie z którą pierwiastki chemiczne w stanie wolnym (w każdej odmianie alotropowej) przyjmują

wartość stopnia utlenienia zero. Reguła ta jest powszechnie znana i stosowana w praktyce szkolnej oraz akademickiej, często dość „intuicyjnie”.

Co bowiem oznacza pojęcie „*stan wolny*”? Pojęcie to nie budzi większych kontrowersji z uwagi na powszechność w użyciu. Należy jednak rozważyć, czy to stosowane rutynowo pojęcie jest w poprawny sposób rozumiane, bowiem ma to istotne znaczenie w przytoczonej definicji. Zazwyczaj pojęcie „*stan wolny*” definiowane jest jako stan pierwiastka w postaci niezwiązanej (wolny = wolny od wiązań). Czy takie rozumienie jest jednak właściwe? Czy tego typu przyrównanie powinno być stosowane? W opinii Autorów takie rozumienie tego pojęcia jest niewłaściwe. Przykładem, obrazującym ten problem, niech będzie tlen, który w warunkach normalnych oraz standardowych, występuje w postaci cząsteczek dwuatomowych O_2 . W takim przypadku tlen przyjmuje stopień utlenienia równy 0. Czy jest jednak to stan wolny? W odniesieniu do przytoczonej reguły wydaje się, iż zasada ta nie powinna dotyczyć atomu tlenu w cząsteczce O_2 , ponieważ tlen jest w postaci związanej ($0=0$). Należy zdawać sobie sprawę, iż zagadnienie to stanowi bardzo duży problem zarówno koncepcyjny, jak również dydaktyczny. Co więc można uczynić, by w możliwie najlepszy sposób poprawnie sformułować tę regułę?

Zdaniem Autorów, najlepszym rozwiązaniem jest zastąpienie w przytoczonej definicji pojęcia „*stan wolny*”, pojęciem „*stan elementarny*”. Jak należy jednak rozumieć pojęcie owego „*stanu elementarnego*”? W tym przypadku

wyduje się, że należy przyjąć znaczenie wynikające bezpośrednio z przymiotnika „*elementarny*”, co z języka angielskiego, w ujęciu chemicznym (ang. elementary), oznacza po prostu „*pierwiastkowy*”. Należy jednak zwrócić uwagę, iż bezpośrednie tłumaczenie, bez kontekstu naukowego, powoduje utratę sensu stricte chemicznego, gdyż słowo „*elementary*” oznacza w języku polskim – elementarny, podstawowy lub niepodzielny. Stąd, jeśli przyjąć założenie, iż chodzi o stan pierwiastkowy i wziąć dodatkowo pod uwagę fakt występowania pierwiastków w różnych formach alotropowych, wydaje się być uzasadnione stosowanie terminu „*stan elementarny*” zamiast „*stan wolny*” w przytoczonej wcześniej regule. Takie rozwiązanie umożliwi poprawne stosowanie reguły w odniesieniu zarówno do najprostszych form pierwiastków chemicznych (np. S, P, O), jak i ich form alotropowych – zwykle cząsteczkowych (np. S₂, S₈, P₄, O₂, O₃).

Należy również zauważyć, iż w odczuciu Autorów forma przytoczonej reguły, zawierającej termin „*stan wolny*”, wraz z uwzględnieniem wspomnianych form alotropowych nie jest do końca poprawna i nie powinna być w taki sposób stosowana. W przypadku węgla, symbol chemiczny „C” tego pierwiastka chemicznego jako węgla, czy diamentu jest stanem wolnym. Stąd zapis ten jest zgodny z przytoczoną regułą, bowiem dotyczy zarówno form alotropowych, jak i również formy wolnej (niezwiązanej). Co jednak w przypadku fosforu białego i czerwonego? Obie formy fosforu posiadają wzór P₄, czy jednak stan ten jest stanem wolnym?

Z przytoczonej dyskusji wynika, iż definicja ta powinna mieć brzmienie uwzględniające pojęcie „*stanu elementarnego*”, wówczas nie jest również wymagany zapis dotyczący form alotropowych. Stąd, w rozumieniu Autorów definicja ta powinna mieć następującą postać:

Pierwiastkom w stanie elementarnym (pierwiastkowym) przypisuje się stopień utlenienia równy zero, (niezależnie od liczby atomów w cząsteczce).

REGUŁA 4.

Stopień utlenienia atomów litowców wynosi: I, a atomów berylowców: II.

Przytoczona reguła jest w jasny sposób sformułowana oraz wskazuje, iż w przypadku metali grupy I i II, stopień utlenienia jest w rzeczywistości równy liczbowo numerowi grupy, w której ten pierwiastek występuje. Autorom monografii znane są jednak wyjątki od tej reguły, toteż należy uznać, że taka forma zapisu tej reguły nie jest poprawna i wystarczająca, aby być w zgodzie z obecnym stanem wiedzy. Okazuje się bowiem, że np. litowce (sód, potas, rubid i cez) tworzą monoatomowe aniony (np. Na^- , K^- , Rb^- , czy Cs^-). Przykładowo w wyniku reakcji rozpuszczonego w etylenoaminie sodu z kryptatami powstają wykazujące połysk metaliczny heksagonalne łuski o składzie $[\text{Na}^+(\text{kryptat})]\text{Na}^-$, gdzie występuje stabilizacja anionu sodu (Na^-). Kryptaty to ogólna nazwa wszystkich kompleksów zawierających ligandy

o strukturze kryptandów - związków chelatowych o budowie sferycznej. Kompleksowany jon jest ze wszystkich stron otoczony przez ligand we wnętrzu tzw. "krypty" – stąd wywodzi się nazwa nazwa „kryptaty”. Prawdopodobnie po raz pierwszy obecność anionów metali takich jak: Na^- , K^- , Rb^- oraz Cs^- opisał w 1969 r. Matalon. Wymienione aniony są trwałe w rozpuszczalnikach jakimi są aminy. Istnieje również anion Li^- , ale został on stwierdzony jedynie w fazie gazowej – jego obecność potwierdzono w 1947 r.

W związku z powyższym należy zmodyfikować przedstawioną wcześniej regułę. Według Autorów niniejszej monografii, reguła ta powinna mieć postać:

Stopień utlenienia atomów litowców wynosi w większości przypadków: I, a atomów berylowców wynosi: II.

REGUŁA 5.

Stopień utlenienia atomu fluoru wynosi zawsze –I.

Fluor, jako najbardziej elektroujemny pierwiastek chemiczny (elektroujemność wg skali Paulinga – 4,0), zawsze będzie zapisywany we wzorach sumarycznych na ostatnim miejscu, stąd wartość znaku nie budzi zastrzeżeń. Warto zwrócić uwagę na ciekawy przykład jakim jest połączenie tlenu z fluorem (OF_2). W tym przypadku fluor stanowi anion, co jest oczywiste, a tlen stanowi kation. W takim przypadku stopień utlenienia

fluoru wynosi -1 , natomiast tlen stanowi kation, charakteryzujący się stopniem utlenienia: II , związek ten to fluorek tlenu, a nie tlenek fluoru.

Z kolei wartość liczbowa podyktowana jest zasadą, iż najniższy (minimalny) stopień utlenienia danego pierwiastka (teoretyczny) jest równy numerowi grupy pomniejszonemu o liczbę dającą oktet elektronowy (czyli 8), jednakże w przypadku pierwiastków grup $13 - 17$, należy odjąć liczbę 18 . Wynika z tego, że w przypadku fluoru minimalny stopień utlenienia wynosi -1 .

REGUŁA 6.

Stopień utlenienia atomu wodoru wynosi 1 , z wyjątkiem wodorków metali, gdzie atom przyjmuje stopień utlenienia równy -1 .

Reguła ta wydaje się być dostatecznie jasna i nie budzi większych wątpliwości. Tak więc przykładowo w cząsteczce CH_4 , każdy z atomów wodoru posiada stopień utlenienia równy 1 , z kolei w np. MgH_2 każdy z atomów wodoru posiada stopień utlenienia równy -1 .

Przytoczone przykłady wskazują jednoznacznie, że nie ma w tych przypadkach żadnych wątpliwości. Jaki jednak stopień utlenienia przyjmą atomy wodoru w arsenowodorze? Arsenowódor posiada wzór sumaryczny AsH_3 , jaki jednak stanowi to typ wodorku? Arsen współcześnie należy zaliczyć do metaloidów, stąd rozważanie tego typu wodorku jest trudne. Z drugiej strony

intuicja chemiczna podpowiada, że skoro As znajduje się w grupie 15., to można przyjąć, iż AsH_3 jest związkem analogicznym do NH_3 , stąd stopień utlenienia dla atomu wodoru powinien wynosić I, a nie –I. Do tego samego wniosku można dojść również przyjmując powszechnie stosowaną regułę, iż atom w danej cząsteczce, który jest bardziej elektroujemny, przyjmuje stopień utlenienia o wartości ujemnej. W przypadku AsH_3 , elektroujemność⁷ As wynosi: 2,0 natomiast dla atomu wodoru: 2,1. Należy w tym miejscu wyraźnie podkreślić, że zasada, zgodnie z którą podczas pisania wzorów związków chemicznych pierwiastki wymieniane są najczęściej w kolejności wzrastającej elektroujemności, nie jest stosowana zawsze w pełni konsekwentnie. Wyjątkiem od tej reguły jest np. wzór sumaryczny amoniaku, który zapisujemy się jako NH_3 , a nie jako H_3N jak wynikałoby to z wartości elektroujemności.

Z przytoczonej dyskusji wynika, iż reguła 6. w zasadzie jest pełna i nie wymaga uzupełnień, ale należy uważać na jej stosowanie w przypadku związków, w których określenie typu pierwiastka (metal/niemetal) jest problematyczne. W takich przypadkach można posłużyć się przytoczoną wcześniej strategią - rozpatrzeć podobieństwo danego pierwiastka do innych pierwiastków, leżących w tej samej grupie, co rozpatrywany pierwiastek (AsH_3 w analogii do NH_3). Innym podejściem jest porównanie elektroujemności, wówczas należy przypisać ujemną wartość stopnia utlenienia temu pierwiastkowi,

⁷ W zależności od źródła wartości te różnią się, ale w każdym przypadku elektroujemność atomu arsenu jest zawsze niższa od elektroujemności atomu wodoru.

który charakteryzuje się wyższą wartością elektroujemności.

Przedstawiona reguła stanowi bardzo ważny przykład sytuacji, w której prosta zasada może nie być na tyle uniwersalna, na ile wydaje się to początkowo możliwe. Należy również w tym miejscu zauważyć, że powszechnie stosowane reguły często mogą prowadzić do „machinalnych” lub rutynowych działań, które mogą się z kolei okazać zgubne w skutkach, szczególnie w praktyce szkolnej. Oprócz tego bardzo ważne jest, aby zdawać sobie sprawę z wyjątków, jak np. wzór amoniaku – NH_3 .

REGUŁA 7.

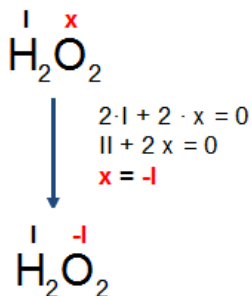
Stopień utlenienia atomu tlenu wynosi $-II$, oprócz:

- *nadtlenków, w których jest równy $-I$*
- *ponadtlenków, w których jest równy $-1/2$*
- *jonu ditlenu($+1$) czyli O_2^+ , w którym wynosi $+1/2$*
- *fluorku tlenu (OF_2), w którym równy jest II*

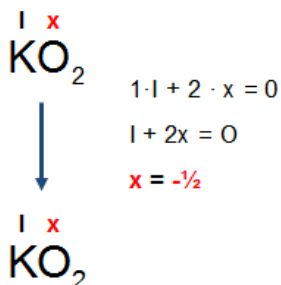
Pierwsza część przytoczonej reguły wydaje się być dostatecznie jasna i nie budzić wątpliwości. Tak więc dla np. cząsteczki H_2O , stopień utlenienia atomu tlenu wynosi $-II$.

Pierwszym wyjątkiem od tej reguły jest stopień utlenienia atomu tlenu w nadtlenkach. Nadtlenki, stanowią związki charakteryzujące się obecnością wiązania pomiędzy atomami tlenu (mostek tlenowy) $-O-O-$, w których każdy z atomów posiada stopień

utlenienia równy -1. Do wyniku tego można dojść również stosując regułę 1, np. dla nadtlenu wodoru można obliczyć:

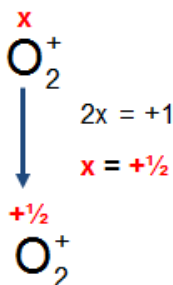


Drugim wyjątkiem od tej reguły jest stopień utlenienia atomu tlenu w ponadtlenukach, który wynosi $-\frac{1}{2}$. Niech jako przykład posłuży nam ponadtlenek potasu KO_2 , w którym stopień utlenienia atomu potasu wynosi I, natomiast stopień utlenienia atomu tlenu można w łatwy sposób obliczyć, bazując również na regule 1., skąd:

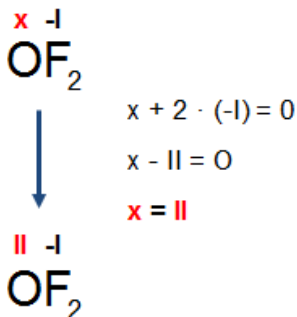


Oprócz tworzenia anionów (tlenki, ozonki, podtlenki, ponadtlenki i nadtlenki), znane są również związki tlenu, w których występuje on w postaci kationu. Przykładem

takiego związku jest jon oksygenylowy w heksafluoroplatynianie oksygenylowym - O_2PtF_6 , w którym kation oksygenylowy O_2^+ stabilizowany jest anionem heksafluoroplatynianowym(V) $[PtF_6]^-$. W celu obliczenia stopnia utlenienia atomu tlenu we wspomnianym jonie można się posłużyć regułą 2., dzięki której:



Ostatnim wyjątkiem w regule 7. jest stopień utlenienia atomu tlenu we fluorku tlenu. Z uwagi na fakt, iż fluor jest bardziej elektroujemny od tlenu, ten ostatni musi we wzorze sumarycznym być jako kation, a więc posiada stopień utlenienia dodatni. Bazując na regule 1. oraz regule 5., można w łatwy sposób obliczyć stopień utlenienia atomu tlenu w tym związku:



REGUŁA 8.

Stopień utlenienia atomów wszystkich metali w związku jest zawsze dodatni i równy co do wartości ich wartościowości chemicznej.

Reguła ta wydaje się dość prosta i wydawać by się mogło, że nie wymaga komentarza. Należy jednak pamiętać o tym, że tak jak podano w regule 4., niektóre metale mogą w szczególnych przypadkach charakteryzować się ujemnymi wartościami stopnia utlenienia. Oprócz ujemnych stopni utlenienia dla litowców, można również podać wiele przykładów innych metali. Typowymi przykładami, w których atom metalu posiada stopień utlenienia ujemny, są tzw. odczynniki Gillmana – np. dimetylomiedzian litu o wzorze: $(\text{CH}_3)_2\text{Cu}\cdot\text{Li}^+$. Jeszcze innym przykładem mogą być dość liczne związki nieorganiczne posiadające w składzie monoatomowe aniony, np: $\text{Na}(\text{kryptat})^+\text{Na}^-$, $2\text{Cs}^+\text{Pt}^{2-}$ (czyli

Cs₂Pt). Istnieją również inne związki posiadające ciekawe w budowie aniony: Pb₉⁴⁺, Sn₉⁴⁺, Hg₄⁶⁻. Oprócz tego typu relatywnie prostych anionów metali, istnieją również bardziej złożone przykłady przedstawione w poniższej tabeli.

metal	stopień utlenienia	przykład związku
Co	-I	[Co(CO) ₄] ⁻
V	-I	[V(C ₆ H ₆) ₂] ⁻
Fe	-II	[Fe(CO) ₄] ²⁻
Fe	-II	[Fe(C ₂ H ₄) ₄] ²⁻
Mn	-III	[Mn(CO) ₄] ³⁻
W	-IV	[W(CO) ₄] ⁴⁻

Powyższa tabela zawiera przykłady wyrafinowanych anionów, stanowiących kompleksy metali bloku d, posiadających ujemny stopień utlenienia w połączeniu z obojętnymi elektrycznie ligandami: CO, etylenem oraz benzenem.

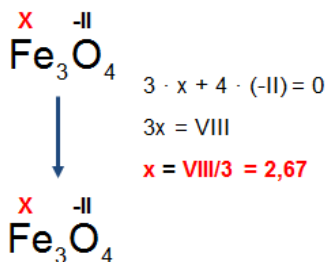
W związku z powyższym Autorzy niniejszej monografii proponują zmodyfikować podaną wcześniej regułę do postaci:

Stopień utlenienia atomów metali w większości związków jest zazwyczaj dodatni i równy co do wartości ich wartościowości chemicznej z wyjątkiem anionów monoatomowych litowców, wybranych poliatomowych oraz bardziej złożonych anionów kompleksowych wybranych metali bloku d oraz wybranych metali bloku p.

REGUŁA 9.

Należy tak ustalać stopnie utlenienia, aby unikać wartości niecałkowitych.

Powyższa reguła oczywiście nie wyklucza reguły 7., ale ma znaczenie w sytuacjach wyrafinowanych – np. w przypadku tlenków mieszanych takich jak: Pb_3O_4 czy Fe_3O_4 . Niech jako przykład posłuży tlenek żelaza Fe_3O_4 , w którym jeden atom żelaza stanowi Fe^{II} , a dwa pozostałe to Fe^{III} ⁸. W tym tlenku stopień utlenienia atomu żelaza, w odniesieniu do całego związku (tzw. średni stopień utlenienia), powinien wynosić 2,67 ponieważ:



Tego typu rozwiązanie nie jest właściwe, i dlatego należy posłużyć się innym podejściem.

Jeden z rodzajów strategii jest stosowany w przypadku, gdy mamy do czynienia z grupą atomów, z których co najmniej dwa wykazują w związku chemicznym inny stopień utlenienia, wówczas można

⁸ Tlenek ten posiada różne nazwy stosowane w zależności od źródła: tlenek żelaza(II) żelaza(III), tetratlenek tróżyelaza.

w bilansie elektronowym uwzględnić stopień utlenienia grupy atomów.

Dla wspomnianego przykładu: $3(\text{Fe})^{\text{VIII}}$ - trzy atomy żelaza na łącznym VIII stopniu utlenienia (grupowym).

Alternatywnym podejściem jest również możliwość zastosowania strategii, w której można „rozbić” mieszany tlenek na dwa tlenki z osobna, tj. dla Fe_3O_4 można zapisać dwa wzory FeO oraz Fe_2O_3 . Takie uzasadnienie wynika z tego, że zamiast podawania wzoru sumarycznego Fe_3O_4 można zastosować wzór $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Wówczas możliwe jest zapisanie bilansu elektronowego dla atomów żelaza, na stopniu utlenienia II, jak i III, co umożliwia uniknięcie stosowania niecałkowitych wartości stopnia utlenienia.

Innym, bardziej złożonym przykładem, może być znany nadprzewodnik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$. W substancji tej wartość „x” może się zmieniać od -0,5 do +0,5. Dla $x = 0$, stopień utlenienia atomów miedzi jest taki sam i równy II. Dla $x = 0,5$ można przyjąć, że w $2/3$ jonów miedzi stopień utlenienia wynosi II, a w pozostałych $1/3$ wynosi III. Jeśli jako $x = 0,5$, to wówczas $1/3$ jonów miedzi posiada stopień utlenienia I, a pozostałe $2/3$ jonów posiada stopień utlenienia II.

Oba przedstawione przykłady (Fe_3O_4 oraz $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$) umożliwiają uniknięcie sytuacji, w której uzyskano by niecałkowite wartości stopnia utlenienia. Wybór strategii wynika z sytuacji, w której przedmiotem dylematu jest uzgodnienie współczynników stechiometrycznych w równaniu reakcji chemicznej i wówczas najbardziej dogodnym sposobem jest albo zastosowanie tzw. „grupy utlenienia” albo „rozbić” tlenku mieszanego

na tlenki o ściśle określonym składzie, w którym atomy metali charakteryzują się całkowitymi wartościami stopni utlenienia. Jeśli z kolei dylemat dotyczy jedynie ustalania wzoru sumarycznego, wówczas sposób dobierania odpowiedniej wartości „x” jest bardziej dogodny.

Przedstawione w tym rozdziale reguły umożliwiają przypisanie stopni utlenienia atomom różnych pierwiastków głównie w związkach nieorganicznych. Ponieważ wszystkie z przedstawionych reguł są powszechnie stosowane i zostały szeroko skomentowane, poniżej Autorzy niniejszej monografii przedstawiają własną wersję propozycji zestawu nowych reguł przypisywania stopni utlenienia. Należy wyraźnie podkreślić, iż przedstawiony poniżej zestaw reguł jest autorskim opracowaniem, które nie stanowi powszechnie stosowanych zasad, ale jest jedynie propozycją:

1. Suma stopni utlenienia wszystkich atomów, wchodzących w skład cząsteczki obojętnej elektrycznie, wynosi zawsze zero.
2. Suma stopni utlenienia wszystkich atomów, wchodzących w skład jonu prostego (atom obdarzony ładunkiem), jak i również jonu złożonego jest równa zawsze ładunkowi jonu.

3. Pierwiastkom w stanie elementarnym (pierwiastkowym) przypisuje się stopień utlenienia równy zero, (niezależnie od liczby atomów w cząsteczce).
4. Stopień utlenienia atomów litowców wynosi w większości przypadków: I, a atomów berylowców wynosi: II.
5. Stopień utlenienia atomu fluoru wynosi zawsze $-I$.
6. Stopień utlenienia atomu wodoru wynosi I, z wyjątkiem wodorków metali, w których przyjmuje stopień utlenienia $-I$.
7. Stopień utlenienia atomu tlenu wynosi $-II$, oprócz:
 - 7.1. Nadtlenków, w których jest równy $-I$
 - 7.2. Ponadtlenków, w których jest równy $-1/2$
 - 7.3. Jonu ditlenu(+1) czyli O_2^+ , w którym wynosi $+1/2$
 - 7.4. Fluorku tlenu (OF_2), w którym równy jest II
8. Stopień utlenienia atomów metali w większości związków jest zazwyczaj dodatni i równy co do wartości ich wartościowości chemicznej z wyjątkiem anionów monoatomowych litowców, wybranych poliatomowych oraz bardziej złożonych anionów kompleksowych wybranych metali bloku d oraz wybranych metali bloku p.
9. Należy tak ustalać stopnie utlenienia, aby unikać wartości niecałkowitych.

Źródła literaturowe:

L. Jones, P. Atkins, *Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 120, 345, 338 i 360.

P. Chmielewski, A. Jezierski, *Chemia – słownik encyklopedyczny*, Wydawnictwo Europa, 2001, str. 578.

P. Kozyra (red.), *Chemia – słownik szkolny*, Zielona Sowa, 2004, str. 376.

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger, *Nowoczesne kompendium chemii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 151 - 152.

S. Matalon, S. Golden, M. Ottolenghi, *Nature of the visible absorption bands in metal-amine solutions*, The Journal of Physical Chemistry, 1969, 73 (9), str. 3098 - 3101.

A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej, t.1.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006, str. 369.

L. Pauling, P. Pauling, *Chemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1983, str. 165.

P. W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999, str. 593 - 594.

L. Kolditz, *Chemia nieorganiczna, t.1.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1994, str. 68.

Praca zbiorowa, *Encyklopedia szkolna - chemia*, WSiP, 2001, str. 635.

- S. Kettle, *Fizyczna chemia nieorganiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999, str. 19.
- M. Krzeczowska, J. Loch, A. Mizera, *Repetytorium* liceum chemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010, str. 219.
- J. Ellis, *Adventures with substances containing metals in negative oxidation states*, *Inorganic chemistry*, 2006, 45 (8), str. 3167 - 3186.
- A. Woolf, *Oxidation numbers and their limitations*, *Journal of Chemical Education*, 1988, 65(1), str. 45 – 46.
- C. Jørgensen, *Oxidation numbers and oxidation states*, Springer Science & Business Media, 2012, str. 112 - 113.
- G. Calzaferri, *Oxidation numbers*, *Journal of Chemical Education*, 1999, 76(3), str. 362 – 363.
- W. Jensen, *Oxidation States versus Oxidation Numbers*, *Journal of Chemical Education*, 2011, 88(12), str. 1599 - 1600.
- W. Jensen, *The origin of the oxidation-state concept*, *Journal of Chemical Education*, 2007, 84 (9), str. 1418 – 1419.
- V. Gupta, et. al., *Assigning Oxidation States to Organic Compounds via Predictions from X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Discussion of Approaches and Recommended Improvements*, *Journal of Chemical Education*, 2013, 91(2), str. 232 - 238.
- H. Looock, *Expanded definition of the oxidation state*, *Journal of Chemical Education*, 2010, 88 (3), str. 282 - 283.

J. Packer, S. Woodgate, *Lewis structures, formal charge, and oxidation numbers: A more user-friendly approach*, Journal of Chemical Education, 1991, 68(6), str. 456 – 458.

T. P. Silverstein, *Oxidation and Reduction: Too Many Definitions?*, Journal of Chemical Education, 2010, 88(3), str. 279 - 281.

Pojęcia podstawowe związane z ustalaniem współczynników stechiometrycznych w równaniach reakcji

3

3.1. Symbolika reakcji chemicznych

Z podstaw chemii wiadomo, że do przedstawiania składu różnych substancji chemicznych oraz przebiegu przemian (reakcji) chemicznych, stosowane są w użyciu symbole chemiczne. Symbole chemiczne literowe poszczególnych pierwiastków mają różną etymologię oraz genezę nazw.

Zapisując wzór sumaryczny danej substancji, należy podać symbole wszystkich pierwiastków wchodzących w skład tej substancji i zaznaczyć indeksem dolnym (tzw. **indeks stechiometryczny**) liczbę atomów danego pierwiastka w jednej cząsteczce. A więc, wzór sumaryczny informuje o tym, jakie pierwiastki występują w cząsteczce i w jakich proporcjach ilościowych pozostają, określa więc stechiometrię indywiduum chemicznego. Podczas zapisywania wzorów sumarycznych związków

chemicznych pierwiastki zapisuje się najczęściej w kolejności wzrastającej wartości elektroujemności (np. H_2O , OF_2), jednakże reguła ta czasami nie jest stosowana konsekwentnie (np. zapisuje się NH_3 zamiast H_3N).

Przy zapisywaniu równania reakcji chemicznej zapisuje się po jego lewej stronie wzory cząsteczek wszystkich substancji, występujących w reakcji, czyli indywidua reagujące ze sobą – tzw. **substraty (edukty)**:

*„**substrat** – substancja uczestnicząca w reakcji chemicznej, która w wyniku tej reakcji ulega przemianie w produkt lub produkty”.*

P. Chmielewski, A. Jezierski,
Chemia – słownik encyklopedyczny,
Wydawnictwo Europa, 2001, str. 532.

*„**substraty reakcji**, substancje, które wchodzi w reakcję chemiczną”.*

P. Kozyra (red.),
Chemia – słownik szkolny,
Zielona Sowa, 2004, str. 333.

„(...) substancji wyjściowych, czyli substratów (nazywanych także eduktami) (...)”.

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger,
Nowoczesne kompendium chemii,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 4.

„Substancje wyjściowe w reakcji chemicznej noszą nazwę substratów”.

L. Jones, P. Atkins,
Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 92.

Z kolei po prawej stronie równania chemicznego zapisuje się wzory i liczby cząsteczek substancji, powstałych w toku reakcji chemicznej. Substancje te to tzw. **produkty reakcji**:

*„**produkty reakcji**, substancje, które powstają w toku reakcji chemicznej”.*

P. Kozyra (red.),
Chemia – słownik szkolny,
Zielona Sowa, 2004, str. 256.

*„**produkt** – substancja otrzymana w wyniku reakcji chemicznej substratów”.*

P. Chmielewski, A. Jezierski,
Chemia – słownik encyklopedyczny,
Wydawnictwo Europa, 2001, str. 458.

*„Substancje powstające w reakcji chemicznej noszą nazwę **produktów**”.*

L. Jones, P. Atkins,
Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 92.

„W reakcjach chemicznych powstają nowe substancje. Te nowe substancje nazywamy produktami reakcji. Różnią się one mniej lub bardziej od substancji wyjściowych (...).”

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger,
Nowoczesne kompendium chemii,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 4.

Substraty, w toku reakcji chemicznej, reagują ze sobą dając produkty, co przedstawia się symbolicznie za pomocą strzałki (\rightarrow), której grot skierowany jest w prawą stronę.

Należy wspomnieć, iż w zależności od źródła literaturowego zapis równań reakcji chemicznych jest różny i zamiast stosowania strzałki reakcyjnej wykorzystywany jest czasami znak równości „=” w celu podkreślenia dwóch faktów:

1. Przedstawione jest równanie reakcji chemicznej i w związku z tym, aby „przybliżyć się” możliwie najbardziej do koncepcji równania matematycznego stosowany jest właśnie taki znak;

2. Można przyjąć, że w zasadzie wszystkie reakcje chemiczne są odwracalne (tzn. mogą przebiegać w dwóch przeciwnych kierunkach), w związku z tym zamiast stosować strzałkę reakcyjną dwukierunkową (\rightleftharpoons) fakt odwracalności zaznacza się niekiedy w postaci znaku równości (=).

Przedstawione zagadnienia, dotyczące formy zapisu równania reakcji chemicznej, z uwzględnieniem strzałki reakcyjnej, bądź znaku równości, są stale przedmiotem wielu sporów, dyskusji i wątpliwości. Jak już wspomniano wcześniej, ten wydawałoby się błahy temat jest w różny sposób przedstawiany w literaturze w zależności od źródła. Poniżej zestawiono kilka przykładów literaturowych, które dotyczą form zapisu równań reakcji chemicznych:

„Substraty i produkty zapisuje się po dwóch stronach strzałki, wskazującej kierunek reakcji:

substraty \rightarrow produkty.

(...) Wszystkie reakcje chemiczne są w zasadzie odwracalne (...) Jeśli ma to być zaznaczone w równaniu chemicznych, używa się strzałki podwójnej:

Synteza amoniaku: $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$

W starszej literaturze zamiast strzałki używa się czasem znaku równości: $N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3$ ”

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger,
Nowoczesne kompendium chemii,
 Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 15.

„Kierunek reakcji zaznacza się za pomocą strzałki skierowanej od substratów do produktów, a w przypadku reakcji odwracalnej – dwóch strzałek przeciwnie skierowanych”.

P. Chmielewski, A. Jeziński,
Chemia – słownik encyklopedyczny,
Wydawnictwo Europa, 2001, str. 490.

Ponadto, istnieją w praktyce reakcje, które można uważać za nieodwracalne. Mamy z nimi do czynienia wówczas, gdy reakcja odwrotna, prowadząca do odtworzenia substratu(ów), przebiega w bardzo małym stopniu z powodu usunięcia produktu reakcji z układu reakcyjnego (np. w postaci gazu lub trudno rozpuszczalnego osadu). W związku z tym oraz z uwagi na powszechność w polskich źródła literaturowych zapisu uwzględniającego strzałkę reakcyjną, Autorzy niniejszej monografii używają ten właśnie zapis. Symbol ten należy odczytywać jako „przechodzą w”, „tworzą”, „reagują z utworzeniem” oraz „dają”. Aby więc zapisać przemianę chemiczną, należy przedstawić substraty po lewej stronie, a produkty po prawej stronie równania reakcji chemicznej, natomiast sam proces reakcji chemicznej zaznacza się (najczęściej w Polsce) strzałką, której grot skierowany jest w kierunku produktów:

SUBSTRATY → PRODUKTY

Warto zwrócić uwagę również na inne ważne pojęcie, jakim jest termin „**reagenty**”:

*„**reagenty** – substancje reagujące obecne w mieszaninie reakcyjnej, czyli substraty oraz produkty reakcji”.*

P. Chmielewski, A. Jeziński,
Chemia – słownik encyklopedyczny,
Wydawnictwo Europa, 2001, str. 471.

*„**substancje**, które biorą udział w reakcji chemicznej
- substraty↑ i produkty↑ reakcji chemicznej”.*

P. Kozyra (red.),
Chemia – słownik szkolny,
Zielona Sowa, 2004, str. 268.

*„Substraty i produkty reakcji obejmuje się nazwą
reagentów”.*

L. Jones, P. Atkins,
Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 92.

Można znaleźć uzasadnienie tych definicji przywołując wcześniejsze stwierdzenie, że w zasadzie wszystkie reakcje chemiczne są odwracalne.

Należy również wspomnieć, że w przebiegu reakcji chemicznej, zapisuje się wzory lub symbole reagentów oraz liczby określające ilość każdego reagenta. Wspomniane liczby określa się mianem **współczynników**

stechiometrycznych – poniżej zestawiono kilka definicji współczynników stechiometrycznych w zależności od literatury:

*„Zgodnie z zaleceniem Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej współczynniki liczbowe pojawiające się przy symbolach poszczególnych substancji w równaniach stechiometrycznych nazywamy **współczynnikami stechiometrycznymi** i oznaczamy grecką literą ν , dodając do niej symbol odpowiedniej substancji (...).”*

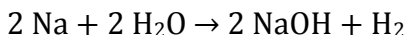
A. Bielański,
Podstawy chemii nieorganicznej, t. 1.,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006, str. 15.

*„Współczynniki przed wzorami chemicznymi reagentów (...) noszą nazwę **współczynników stechiometrycznych**”.*

L. Jones, P. Atkins,
Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 93.

Współczynniki stechiometryczne, wynoszące 1, pomija się⁹ w równaniu chemicznym, np.:

⁹ Wyjątek stanowią zadania maturalne, w których wpisanie liczby „1” w wykropkowane miejsca na współczynniki stechiometryczne **jest dozwolone**.



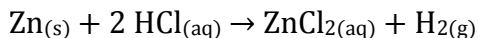
3.2. Zapis dodatkowych informacji na temat przebiegu reakcji chemicznej

Należy również zauważyć, że równania reakcji chemicznych zapisywane są często w różny sposób w zależności od tego, co chce się podkreślić. Samo bowiem równanie reakcji, uwzględniające reagenty, nie informuje o warunkach w jakich reakcja jest prowadzona. Do równania reakcji chemicznej można bowiem wprowadzić dodatkowe informacje, oprócz obowiązkowych danych (substraty, produkty i ich ilość).

Jedną z takich informacji może być **określenie stanu skupienia każdego z reagentów**, przez użycie następujących symboli stanu skupienia:

- (s) – oznacza stały stan skupienia
- (c) – oznacza ciekły stan skupienia
- (g) – oznacza gazowy stan skupienia
- (aq) – oznacza wodny roztwór reagenta

Przykładem zastosowania powyższych symboli stanu skupienia może być równanie reakcji chemicznej metalicznego cynku z roztworem kwasu chlorowodorowego:



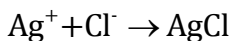
Dodając do tego równania wartość entalpii tej reakcji otrzymujemy tzw. równanie termochemiczne.

Oprócz stosowania symboli stanu skupienia, można stosować **znaki uwzględniające postać produktów** przy zastosowaniu odpowiednich strzałek:

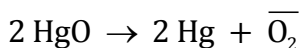
↑ - produkt gazowy

↓ - produkt stały - najczęściej w postaci osadu

Oprócz stosowania powyższych strzałek, w niektórych źródłach literaturowych do zaznaczenia produktów stałych w postaci odrębnej fazy (np. wytrącany osad) stosowane jest podkreślenie pod wzorem/symbolem danego produktu, np.:



W przypadku produktów gazowych, można w przedstawionej notacji zastosować górne podkreślenie, np.:



Zapis uwzględniający odpowiednie podkreślenia produktów jest stosowany w „sztandarowym” podręczniku do analizy jakościowej:

„Substancje wytrącające się oznacza umownie pionowa strzałka skierowana w dół, bądź też pozioma kreska pod wzorem odpowiedniej cząsteczki, natomiast produkty

gazowe – odwrotnie: strzałka skierowana do góry lub pozioma kreska na wzorem cząsteczki”.

Z. Szmal, T. Lipiec,
Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej,
Wydawnictwo PZWL, 1997, str. 24.

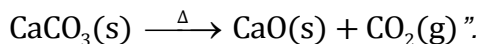
Innym przykładem znaków, symboli i określeń, możliwych do zastosowania w równaniach reakcji chemicznych, są zapisy nad strzałką reakcyjną, informujące o **warunkach przebiegu reakcji chemicznych:**

- „temp.”, „T”, „ Δ ” (delta) lub nazwa czynności: ogrzewanie, stapianie, prażenie – oznacza, iż dana reakcja chemiczna wymaga podwyższonej temperatury;
- „p” – oznacza, iż dana reakcja chemiczna wymaga odpowiedniego ciśnienia;
- „UV”, „ $h\nu$ ” lub „światło” – oznacza, iż dana reakcja chemiczna wymaga światła;
- „Ar” – oznacza symbol chemiczny argonu, który często stosowany jest w przebiegu reakcji beztlenowych;

Zastosowanie powyższych zapisów jest niekiedy sprawą dyskusyjną, różniącą się bardzo w zależności od zwyczajów, przyzwyczajień, czy rejonu geograficznego Polski. W związku z powyższym, poniżej przedstawiono

konkretny przykład pochodzący z godnego do polecenia podręcznika akademickiego:

„Gdy chcemy podkreślić, że reakcja wymaga wysokiej temperatury, umieszczamy nad strzałką grecką literę Δ (delta). Na przykład przemianę wapienia w wapno palone, zachodzącą w temperaturze ok. 800 °C, opisuje równanie:

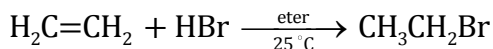


L. Jones, P. Atkins,
Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje,
 Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 94.

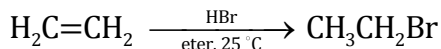
W tym miejscu zwracamy uwagę na zalecenia zachęcające do stosowania w arkuszach maturalnych słownego opisu czynności nad strzałką stosowaną w równaniach reakcji, np. prażenie, stapianie, ogrzewanie.

Oprócz wymienionego przykładu możliwości istnieje czasami potrzeba uwzględnienia zapisu katalizatora lub rozpuszczalnika, użytego w danej reakcji chemicznej. W takim przypadku zazwyczaj wzór chemiczny katalizatora umieszczany jest nad strzałką reakcyjną, z kolei rozpuszczalnik zapisuje się nad lub pod strzałką reakcyjną, w zależności od sytuacji. W związku z powyższym – podobnie jak poprzednio, poniżej przedstawiono konkretne przykłady pochodzące z różnych źródeł literaturowych:

„Należy zauważyć, że równania reakcji organicznych zapisywane są w różny sposób, zależnie od tego, co chce się podkreślić. Przykładowo, reakcję etylenu z HBr można zapisać według schematu $A + B \rightarrow C$, by podkreślić, że oba reagenty są jednakowo istotne w naszej dyskusji. Rodzaj użytego rozpuszczalnika i uwagi na temat warunków reakcji, takich jak temperatura, pisze się na lub pod strzałką:



Inny sposób napisania tej samej reakcji podkreśla fakt, że etylen jest reagentem, którego przemiany chemiczne są w centrum zainteresowania. Drugi reagent, HBr, umieszczony jest nad strzałką, tak jak informacje na temat warunków reakcji i rozpuszczalnika:



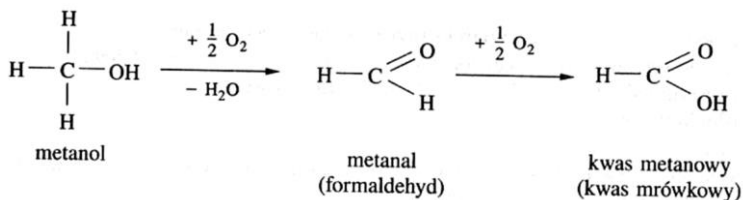
Oba sposoby zapisu są używane równoprawnie w chemii i niekiedy należy dokładnie zanalizować zapisaną przemianę, by określić rolę substancji zapisanych nad i pod strzałką równania reakcji”.

J. McMurry,
Chemia organiczna, t.2.,
 Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005, str. 186.

W tym miejscu warto zwrócić uwagę, że jednak w Polsce zapis drugi w przedstawionym wcześniej przykładzie nie jest stosowany równoważnie.

W szczególności na egzaminie maturalnym z chemii rozgranicza się pojęcie **równania reakcji chemicznej** od zapisu **schematu reakcji chemicznej**. Schemat reakcji chemicznej nie uwzględnia bowiem stechiometrii reakcji, a substrat nie będący w głównym centrum zainteresowania jest zapisywany nad strzałką reakcyjną. W związku z tym, równanie reakcji chemicznej musi uwzględniać całkowitą ilość wszystkich reagentów oraz uwzględniać informacje o warunkach reakcji.

Podobne uwagi można skierować co do zapisu rozpuszczalnika w schemacie reakcji - raczej w literaturze Polskiej stosuje się częściej zapis uwzględniający rozpuszczalnik nad strzałką reakcyjną niż pod strzałką. Miejsce pod strzałką reakcyjną przyjęło się rezerwować dla produktów ubocznych lub mniej ważnych od produktu umieszczonego za strzałką reakcyjną. W celu podkreślenia, że pod strzałką reakcyjną zapisywany jest wzór produktu, uwzględnić należy znak ujemny. Niech jako przykład posłuży zapis schematu reakcji dotyczący metody otrzymywania kwasu mrówkowego poprzez utlenienie metanolu lub metanal:



K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger,
Nowoczesne kompendium chemii,
 Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 644.

3.3. Dobieranie współczynników stechiometrycznych

Liczby stojące przed substratami i produktami w równaniu reakcji noszą nazwę **współczynników stechiometrycznych**. Dobór współczynników stechiometrycznych – tzw. **bilansowanie równania** chemicznego, jest kluczowym zagadnieniem stechiometrii, które może być zadaniem łatwym lub trudnym w zależności od rodzaju równania reakcji chemicznej. Warto zwrócić uwagę, iż samo słowo „bilansować” w języku polskim ma różne znaczenia:

„bilansować:

1. «sporządzać bilans księgowy»
2. «o pozycji w bilansie księgowym: równoważyć, wyrównywać wielkości»
3. «zestawiać, podsumowywać»”

Słownik języka polskiego PWN,
<http://sjp.pwn.pl>,
 data odczytu: 05-03-2015.

„<fac. bilanx = waga dwuramienna od bis = dwa razy
 + lanx = szala>”

W. Doroszewski,
 Słownik języka polskiego,
 Wydawnictwo Naukowe PWN,
<http://doroszewski.pwn.pl/>
 (data dostępu: 20-02-2015).

Stąd w chemii, termin „bilansowanie równania”, należy rozumieć jako „księgowanie” równania chemicznego poprzez dobór odpowiednich liczb (współczynników stechiometrycznych). W zbilansowanym równaniu chemicznym atomy każdego rodzaju muszą pojawiać się po obu stronach tego równania. Dzięki wprowadzeniu współczynników stechiometrycznych po obu stronach równania występuje identyczna liczba atomów każdego pierwiastka. W wielu przypadkach pomnożenie wzoru chemicznego przez współczynnik, w celu zbilansowania konkretnego pierwiastka, powoduje, że nie są zbilansowane inne pierwiastki w równaniu. Stąd należy bilansować każdy pierwiastek z osobna.

Należy bezwzględnie pamiętać o tym, że nie wolno bilansować równania przez zamienienie indeksów stechiometrycznych we wzorach chemicznych.

Przed przystąpieniem do bilansowania równania reakcji chemicznej należy upewnić się, że stosowane są poprawne wzory chemiczne.

Poniżej przedstawiono wybrane metody dobierania współczynników stechiometrycznych, które nie stanowią zamkniętej listy, a jedynie są przedstawieniem mniej lub bardziej znanych metod. Część z tych metod może wydawać się podobna, ale występują one w literaturze jako odrębne metody posiadające własne zasady i reguły. Autorzy ustalając kolejność omawianych metod, kierowali się stopniem skomplikowania oraz użytecznością metod w toku edukacji chemicznej.

3.3.1. Metoda „Metal, niemetal, wodór, tlen”

Każda, nawet najprostsza metoda dobierania współczynników stechiometrycznych musi mieć pewnego rodzaju strategię działania. Najprostszą więc metodą byłaby taka, która łatwo daje się zapamiętać oraz umożliwia „sprawne” dobieranie współczynników, uwzględniając również związki przyczynowo - skutkowe.

Chcąc spełnić przedstawione oczekiwania, najprostsza i jednocześnie bardzo użyteczna metoda, umożliwiająca dobór współczynników stechiometrycznych w prostych równaniach reakcji chemicznych, opiera się na zapamiętaniu kolejności uzgadniania danych indywidualów chemicznych w zapisie równania reakcji chemicznej. Metoda ta posiada nazwę oraz jednocześnie brzmi¹⁰: „*metal, niemetal, wodór, tlen*”. Przedstawiony zapis należy rozumieć jako kolejność ustalania współczynników stechiometrycznych w prostym równaniu reakcji chemicznej, tj.: 1) metal → 2) niemetal → 3) wodór → 4) tlen. Należy również zauważyć, iż na pozycji 2) znajduje się atom niemetalu niebędący atomem wodoru lub atomem tlenu.

Przykładem równania reakcji, jakie można zbilansować stosując tę regułę, jest reakcja metalicznego glinu z roztworem kwasu siarkowego(VI). W tym przypadku powstaje sól – siarczan(VI) glinu oraz wodór. Pierwszym etapem jest więc zapisanie równania reakcji chemicznej,

¹⁰ Autorom niniejszej monografii nie jest znany przykład wystąpienia tej metody w literaturze, informację na jej temat Autorzy uzyskali od Pani mgr Małgorzaty Piątek.

uwzględniającego poprawne wzory wszystkich reagentów. Następnie należy dobrać współczynniki stechiometryczne w następującej kolejności:

Etap 1. Glin (ponieważ jest to atom metalu);

Etap 2. Siarka (ponieważ jest to atom niemetalu, który nie jest ani atomem wodoru ani atomem tlenu);

Etap 3. Wodór

Etap 4. Tlen

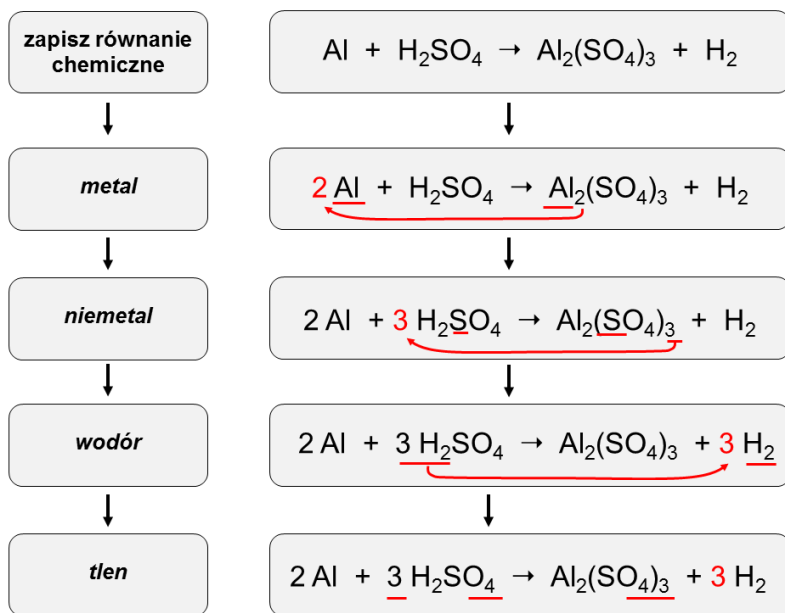
Warto zwrócić uwagę, iż na podstawie licznych przykładów uzgadniania współczynników stechiometrycznych, można dojść do wniosku, że na końcu należy zawsze sprawdzić liczbę atomów tlenu po obu stronach równania chemicznego¹¹. Ta niepisana zasada jest bardzo ważnym związkiem przyczynowo-skutkowym, umożliwiającym skontrolowanie uzgodnionego równania chemicznego, bowiem jeśli bilans atomów tlenu się zgadza, to i również inne współczynniki stechiometryczne w równaniu zostały uzgodnione poprawnie.

Biorąc pod uwagę powyżej zapisane informacje, metoda ta charakteryzuje się tym, że jest łatwa do zapamiętania oraz uwzględnia związek przyczynowo – skutkowy, dotyczący uzgadniania atomów tlenu.

Ogólny schemat etapów postępowania w przypadku tej metody przedstawiono poniżej, uwzględniając jako

¹¹ Autorzy składają podziękowania nauczycielom akademickim za cenne uwagi podczas dyskusji na ten temat.

przykład wcześniej omówione równanie reakcji glinu z kwasem siarkowym(VI):



Należy jednak wyraźnie podkreślić, że metoda ta znajduje jedynie zastosowanie w przypadku relatywnie prostych równań reakcji chemicznych. W związku z powyższym nadaje się ona bardzo dobrze, jako wyjątkowo użyteczna metoda dobierania współczynników stechiometrycznych szczególnie na pierwszych etapach edukacji chemicznej. Co więcej, uczeń wyposażony w tę pewnego rodzaju strategię nie powinien „błądzić” podczas uzgadniania współczynników stechiometrycznych. Dlatego też metodę tę poleca się zapamiętać i stosować w przypadku prostych równań chemicznych.

3.3.2. Metoda „ogólna”

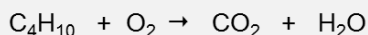
W przypadku bardziej złożonych równań reakcji chemicznych dogodnym podejściem może być zastosowanie tzw. metody „ogólnej”. Metoda ta stanowi uniwersalne podejście do rozwiązania większości równań reakcji, które nie są tak proste, jak miało to miejsce w przypadku metody 3.2.1. Podstawą tej strategii jest rozpoczęcie bilansowania od uzgodnienia współczynników stechiometrycznych dla atomów pierwiastków, występujących w najmniejszej liczbie wzorów, przechodząc kolejno do innych atomów, zawartych w większej liczbie wzorów substancji w równaniu reakcji. W celu lepszego zobrazowania tej metody, poniżej przedstawiono kolejne etapy podejmowanych czynności:

- Etap 1.** Zbilansuj najpierw pierwiastek, występujący w najmniejszej liczbie wzorów
- Etap 2.** Zbilansuj następnie pierwiastek, występujący w największej liczbie wzorów
- Etap 3.** Sprawdź, czy współczynniki stechiometryczne stanowią najmniejsze liczby całkowite.

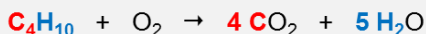
Warto zauważyć, iż grupy atomów takie jak jony wieloatomowe (np. NH_4^+ , PO_4^{3-}), zazwyczaj nie ulegają zmianie podczas reakcji. W związku z tym, w takich sytuacjach można zbilansować równanie reakcji, traktując takie jony jako pojedyncze układy (indywidua chemiczne).

Należy pamiętać, iż dolny indeks za nawiasem określa liczbę jonów wieloatomowych.

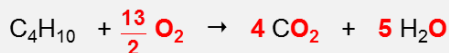
Przykładem zastosowania tej metody może być reakcja całkowitego spalania butanu. W reakcji tej butan reaguje z tlenem i daje tlenek węgla(IV) oraz wodę. W pierwszym więc etapie należy zbilansować pierwiastek, występujący w najmniejszej liczbie wzorów – w tym przypadku są to atomy węgla oraz atomy wodoru. Następnie należy zbilansować pierwiastki, występujące w największej liczbie wzorów – w tym przypadku atomach tlenu. Etapy dobierania współczynników stechiometrycznych metodą ogólną, dla przywołanego przykładu, przedstawiono na poniższym schemacie:



Etap 1. ↓ *Zbilansuj pierwiastek występujący w najmniejszej liczbie wzorów*



Etap 2. ↓ *Zbilansuj pierwiastek występujący w największej liczbie wzorów*



Etap 3. ↓ *Sprawdź czy współczynniki stechiometryczne stanowią najmniejsze liczby całkowite*



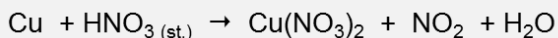
3.3.3. Metoda równań algebraicznych

Inna metoda wyznaczania współczynników stechiometrycznych w równaniach reakcji chemicznych, polega na dokonaniu bilansu liczb atomów oraz ładunków substratów i produktów. Strategia ta opiera się o założenie, że równanie reakcji chemicznej może być traktowane w analogii do równania matematycznego. W związku z powyższym ideą metody równań algebraicznych jest obliczenie współczynników stechiometrycznych, traktując równanie reakcji jako „chemiczne” równanie algebraiczne.

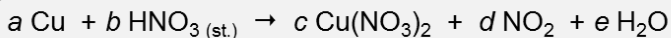
Koncepcja tej metody sprowadza się do kilku etapów, które przedstawiono poniżej:

- Etap 1.** Przypisz kolejne współczynników stechiometryczne: a , b , c , d ... itd. każdemu reagentowi;
- Etap 2.** Dla każdego atomu danego pierwiastka dokonaj bilansu - ułóż równanie algebraiczne, uwzględniające wcześniej przypisane współczynniki stechiometryczne (a , b , c , d ... itd.);
- Etap 3.** Wszystkie utworzone wcześniej „chemiczne” równania algebraiczne, które tworzą układ równań, rozwiąż uzyskując odpowiednie współczynniki stechiometryczne;
- Etap 4.** Zapisz równanie reakcji ze współczynnikami stechiometrycznymi.

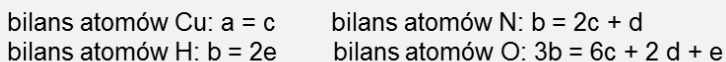
Poniżej przedstawiono prosty przykład ilustrujący opisaną powyżej metodę:



Etap 1. ↓ *Przypisz współczynniki stechiometryczne (a, b, c, d... itd.)*



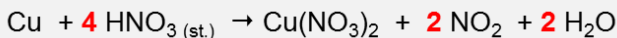
Etap 2. ↓ *Ułóż bilans dla każdego atomu*



Etap 3. ↓ *Rozwiąż powstały układ równań*

$\left\{ \begin{array}{l} a = c \\ b = 2e \Rightarrow e = b/2 \\ b = 2c + d \Rightarrow d = b - 2c \\ 3b = 6c + 2d + e \end{array} \right.$	$3b = 6c + 2(b - 2c) + b/2 \quad / \cdot 2$
	$6b - b = 12c + 4b - 8c$
	$5b - 4b = 12 - 8c$
	$b = 4c; \quad e = b/2 = 4c/2 = 2c$
$\left\{ \begin{array}{l} a = 1 \\ b = 4 \\ c = 1 \\ d = 2 \\ e = 2 \end{array} \right.$	$d = b - 2c = b - e$
	jeśli $a = 1 \Rightarrow c = 1$
	$b = 4c = 4; \quad e = 2c = 2$
	$d = b - e = 4 - 2 = 2$

Etap 4. ↓ *Zapisz równanie ze współczynnikami stechiometrycznymi*



3.3.4. Metoda Linga (metoda podkreślania)

Przedstawiona poniżej metoda została opracowana przez chińskiego nauczyciela chemii w Hong Kongu – Jason’a Ling’a (1979 r.). Metoda ta polega na przygotowaniu równania reakcji chemicznej poprzez wskazanie wybranych pierwiastków np. poprzez podkreślenie (w oryginalnej metodzie stosuje się do tego celu strzałki umieszczone pod atomem, który należałoby podkreślić), co ma pomóc w kolejności dobierania współczynników stechiometrycznych. Etapy podejmowanych czynności przedstawiono poniżej:

- Etap 1.** Wyszukaj wszystkie pierwiastki, które wchodzą w skład tylko jednego substratu i jednego produktu i **podkreśl** ich symbole chemiczne;
- Etap 2.** Przejrzyj ponownie podkreślone pierwiastki i **podkreśl powtórnie** te, które po lewej i prawej stronie występują w nierównej liczbie atomów;
- Etap 3.** Dobierz współczynniki rozpoczynając od reagentów, zawierających atomy podwójnie podkreślone;
- Etap 4.** Po uzgodnieniu współczynników dla reagentów, zawierających pierwiastki podwójnie podkreślone, dobierz współczynniki dla reagentów, w których atomy podkreślono

pojedynczo – należy zauważyć, że współczynniki przy nich stojące muszą być identyczne po obydwu stronach równania.

Etap 5. Dobierz współczynniki dla reagentów, których atomy nie zostały podkreślone.

Poniżej przedstawiono prosty przykład ilustrujący opisaną powyżej metodę:

$$\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$$

Etap 1. Wyszukaj wszystkie pierwiastki, które wchodzą w skład tylko jednego substratu i jednego produktu i **podkreśl** ich symbole chemiczne

$$\underline{\text{K}} \underline{\text{Mn}} \underline{\text{O}_4} + \underline{\text{H}} \underline{\text{Cl}} \rightarrow \underline{\text{K}} \underline{\text{Cl}} + \underline{\text{Mn}} \underline{\text{Cl}_2} + \underline{\text{H}_2} \underline{\text{O}} + \text{Cl}_2$$

Etap 2. Przejrzyj ponownie podkreślone pierwiastki i **podkreśl** powtórnie te, które po lewej i prawej stronie występują w nierównej liczbie atomów

$$\underline{\text{K}} \underline{\text{Mn}} \underline{\underline{\text{O}_4}} + \underline{\underline{\text{H}}} \underline{\underline{\text{Cl}}} \rightarrow \underline{\text{K}} \underline{\text{Cl}} + \underline{\text{Mn}} \underline{\text{Cl}_2} + \underline{\underline{\text{H}_2}} \underline{\underline{\text{O}}} + \text{Cl}_2$$

Etap 3. Dobór współczynników rozpoczyna się od reagentów zawierających atomy podwójnie podkreślone (UWAGA! najpierw atomy tlenu)

$$\underline{\text{K}} \underline{\text{Mn}} \underline{\underline{\text{O}_4}} + 8 \underline{\underline{\text{H}}} \underline{\underline{\text{Cl}}} \rightarrow \underline{\text{K}} \underline{\text{Cl}} + \underline{\text{Mn}} \underline{\text{Cl}_2} + 4 \underline{\underline{\text{H}_2}} \underline{\underline{\text{O}}} + \text{Cl}_2$$

Etap 4. Dobieranie współczynników dla reagentów, w których atomy podkreślono pojedynczo

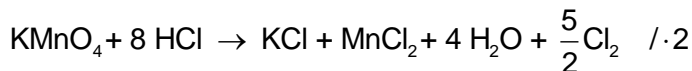
$$1 \underline{\text{K}} \underline{\text{Mn}} \underline{\underline{\text{O}_4}} + 8 \underline{\underline{\text{H}}} \underline{\underline{\text{Cl}}} \rightarrow 1 \underline{\text{K}} \underline{\text{Cl}} + 1 \underline{\text{Mn}} \underline{\text{Cl}_2} + 4 \underline{\underline{\text{H}_2}} \underline{\underline{\text{O}}} + \text{Cl}_2$$

Etap 5. Dobieramy współczynniki dla reagentów, których atomy nie zostały podkreślone

$$\underline{\text{K}} \underline{\text{Mn}} \underline{\underline{\text{O}_4}} + 8 \underline{\underline{\text{H}}} \underline{\underline{\text{Cl}}} \rightarrow \underline{\text{K}} \underline{\text{Cl}} + \underline{\text{Mn}} \underline{\text{Cl}_2} + 4 \underline{\underline{\text{H}_2}} \underline{\underline{\text{O}}} + \frac{5}{2} \underline{\text{Cl}_2}$$

Po ustaleniu współczynników okazuje się, iż nie stanowią one najmniejszych liczb całkowitych. W celu

uzyskania pożądanego równania reakcji należy równanie obustronnie pomnożyć przez dwa:



co daje ostatecznie:



Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na kilka ważnych faktów, związanych z możliwościami metody Linga:

- Jeśli wyszukanie wszystkich pierwiastków, które wchodzi w skład tylko jednego substratu i jednego produktu (etap 1.), nie jest możliwe, to równanie to jest zbyt skomplikowane dla tej metody;
- W etapie 2., podkreśla się po raz drugi tylko te atomy, które były już podkreślone;
- W etapie 3. należy tak postępować, że jeśli jest tylko jeden podwójnie podkreślony pierwiastek, to należy od niego rozpocząć uzgadnianie współczynników stechiometrycznych – w przeciwnym wypadku należy przemyśleć wybór pierwszego pierwiastka (zazwyczaj jest to tlen);
- Etap 5. sprowadza się zazwyczaj do uzupełnienia jednego współczynnika stechiometrycznego, w innym przypadku należy postępować podobnie

jak w przypadku etapu 3. - należy przemyśleć wybór pierwszego pierwiastka (zazwyczaj jest to tlen);

- Zazwyczaj otrzymane równanie chemiczne nie uwzględnia współczynników stechiometrycznych będących najmniejszymi liczbami całkowitymi, w takich przypadkach należy równanie pomnożyć obustronnie przez liczbę stojącą w mianowniku niecałkowitego współczynnika stechiometrycznego.

3.3.5. Metoda „dopisywania reagentów”

Metoda tzw. „dopisywania reagentów” stanowi alternatywny sposób uzgadniania współczynników stechiometrycznych, szczególnie polecany w przypadku skomplikowanych równań reakcji chemicznych. Należy wyraźnie podkreślić, iż strategia ta opiera się na tworzeniu równania reakcji chemicznej z dwóch równań składowych¹². Ideę można zapisać w kilku etapach:

Etap 1. Wyszczególnij dwa równania składowe, zawierające najmniejszą liczbę indywiduów chemicznie podobnych do siebie;

Etap 2. Dla jednej z wyszczególnionych reakcji składowych uzgodnij współczynniki

¹² Termin „równania składowe” nie jest tożsamy z terminem „równania połówkowe” lub „równania cząstkowe” – są to trzy zupełnie różne terminy.

stechiometryczne dla niemetali (oprócz atomów wodoru);

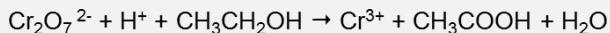
- Etap 3. Uzgodnij współczynniki stechiometryczne dla metali;
- Etap 4. Po tej stronie równania reakcji, po której jest za mało atomów tlenu, dopisz odpowiednią liczbę cząsteczek wody;
- Etap 5. Po tej stronie równania reakcji, po której jest za mało atomów wodoru, dopisz odpowiednią liczbę jonów H^+ (na tym etapie liczby atomów poszczególnych pierwiastków po obu stronach równania powinny być zgodne, jeśli nie – wróć do etapu 1);
- Etap 6. Oblicz sumę ładunków po obu stronach równania i dopisz po odpowiedniej stronie odpowiednią liczbę elektronów¹³;
- Etap 7. Wykonaj etapy 1-6 dla drugiej reakcji składowej.
- Etap 8. Dodaj oba równania składowe stronami, mnożąc je uprzednio "na krzyż" przez liczby elektronów (każdą z nich pomnoż przez liczbę równą liczbie elektronów z przeciwnej reakcji składowej);

¹³ Formalnie zapis elektronów w procesie utleniania (oddawania elektronów) po lewej stronie równania ze znakiem „-” stanowi zapis równoważny z zapisem elektronów w tym procesie po prawej stronie równania ze znakiem „+”. Zalecane jest jednak obecnie zapisywanie liczby elektronów po prawej stronie równania przedstawiającego proces utleniania.

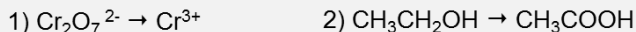
- Etap 9. Sprawdź, czy jest możliwe uproszczenie równania reakcji (np. cząsteczki wody często występują niepotrzebnie po obu stronach równania);
- Etap 10. Jeśli reakcja przebiegała w roztworze wodnym (odczyn obojętny) lub zasadowym, a po lewej stronie równania znajdują się jony H^+ , to należy je usunąć, dodając do obu stron równania odpowiednią liczbę jonów OH^- , niezbędną do neutralizacji wszystkich jonów H^+ , które zastępuje się cząsteczkami wody.

Na schemacie zaprezentowanym na następnej stronie przedstawiono prosty przykład ilustrujący opisaną wyżej metodę – uzgadnianie współczynników stechiometrycznych w równaniu reakcji utleniania alkoholu etylowego do kwasu octowego za pomocą anionów chromianowych(VI) w środowisku kwasowym.

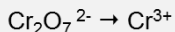
Należy podkreślić, iż metoda ta nie stanowi metody równań połówkowych/metody opartej o równania jonowo-elektronowe (patrz dalej – 3.3.7), choć jest bardzo podobna do niej w założeniach, to jednak jest możliwa do stosowania bez konieczności znajomości pojęcia stopnia utlenienia. Stąd Autorzy niniejszej monografii postanowili przedstawić tę metodę osobno, traktując ją jako odrębną.



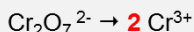
Etap 1. Wyszczególnij dwa równania składowe zawierające najmniejszą liczbę indywiduów chemicznie podobnych do siebie



Etap 2. Dla jednej z wyszczególnionych reakcji składowych uzgodnij współczynniki stechiometryczne dla niemetalu (oprócz atomów wodoru) – w tym przypadku nic nie robimy



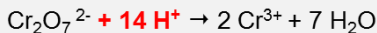
Etap 3. Uzgodnij współczynniki stechiometryczne dla metali



Etap 4. Po tej stronie równania reakcji, po której jest za mało atomów tlenu, dopisz odpowiednią liczbę cząsteczek wody



Etap 5. Po tej stronie równania reakcji, po której jest za mało atomów wodoru, dopisz odpowiednią liczbę jonów H^+



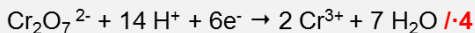
Etap 6. Oblicz sumę ładunków po obu stronach równania i dopisz po odpowiedniej stronie odpowiednią liczbę elektronów



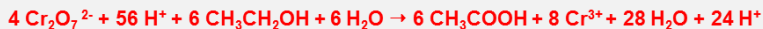
Etap 7. Wykonaj etapy 1-6 dla drugiej reakcji składowej



Etap 8. Dodaj oba równania składowe stronami, mnożąc je uprzednio "na krzyż" przez liczby elektronów (każdą z nich pomnóż przez liczbę równą liczbie elektronów z przeciwnej reakcji składowej)



+



Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na kilka ważnych faktów, związanych z możliwościami metody „dopisywania reagentów”:

- Koncepcja tej metody opiera się na „sztucznych” założeniach, ale bardzo dobrze sprawdza się w bilansowaniu większości reakcji utlenienia-redukcji substancji organicznych, które zachodzą w roztworach wodnych;
- Metoda ta nie wymaga stosowalności pojęcia stopień utlenienia, stąd unika się problemu z przypisywaniem stopni utlenienia w związkach organicznych;
- W metodzie tej pozornie wydawać by się mogło, że niezbędna jest umiejętność wyróżnienia utleniacza i reduktora – jednakże sformułowanie z etapu 1. „(...) *indywidualów chemicznie podobnych do siebie*” umożliwia w zręczny sposób ominąć te pojęcia;
- Konieczne jest zawsze sprawdzenie, czy w obu reakcjach liczby elektronów są jednakowe – w przeciwnym przypadku należy pomnożyć równania przez odpowiednie liczby, by liczba elektronów była jednakowa (mnożenie „na krzyż” – etap 8.).

3.3.6. Metoda bilansu elektronowego

W przypadku bardziej złożonych równań reakcji chemicznych niezbędne jest (i najbardziej powszechne) najpierw przypisanie stopni utlenienia atomom pierwiastków, które uczestniczą w reakcji chemicznej. Jeśli w rozpatrywanym równaniu reakcji chemicznej ulegają zmianie stopnie utlenienia co najmniej dwóch pierwiastków chemicznych, wówczas mamy do czynienia z **reakcją utlenienia-redukcji (reakcją redox/redoks)**. Poniżej przedstawiono różne definicje tego pojęcia w zależności od źródła literaturowego:

„Inny ważny typ reakcji chemicznych stanowią procesy utleniania i redukcji, zwane także procesami redoks, polegające na wymianie elektronów pomiędzy substancją utleniającą a substancją redukującą”.

A. Bielański,
Podstawy chemii nieorganicznej, t. 1.,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006, str. 367.

„Reakcje utlenienia-redukcji są to reakcje chemiczne, podczas których następuje zmiana stopni utlenienia atomów w wyniku wymiany elektronów”.

M. Krzeczowska,
Chemia – System Mądrego Szukania (SMS),
Park, 2005, str. 14.

„reakcje utlenienia-redukcji są to reakcje chemiczne, w których następuje zmiana stopni utlenienia atomów w wyniku wymiany elektronów pomiędzy odpowiednimi atomami.”

M. Krzeczowska, J. Loch, A. Mizera,
Repetitorium liceum chemia,*
 Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010, str. 219.

„reakcja redukcji-utlenienia, reakcja redoks, reakcja chemiczna, w której pierwiastki zmieniają swoje stopnie utlenienia↑. Podczas tej reakcji zachodzi jednocześnie utlenienie↑ jednych substancji (reduktorów) i redukcja↑ innych substancji (utleniaczy). Proces redukcji i utlenienia zawsze występują razem (...)

P. Kozyra (red.),
Chemia – słownik szkolny,
 Zielona Sowa, 2004, str. 274.

„reakcje redoks (reakcje utlenienia i redukcji) – reakcja chemiczna, której towarzyszy przeniesienie elektronów z cząsteczek, jonów lub atomów jednego rodzaju na inne”.

P. Chmielewski, A. Jeziński,
Chemia – słownik encyklopedyczny,
 Wydawnictwo Europa, 2001, str. 478.

„reakcja redoks – reakcja, w której następuje utlenianie i redukcja.”

L. Jones, P. Atkins,
Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. B19.

„(...) Utlenianie i redukcja są zatem dwoma kierunkami (stronami) tego samego procesu, znanego dziś jako reakcja redoks”.

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger,
Nowoczesne kompendium chemii,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 151.

Uwzględniając powyższe definicje, poniżej zaprezentowano autorską definicję tego pojęcia:

Reakcja utlenienia-redukcji (reakcje redoks/redox) to pewien specyficzny typ reakcji chemicznej, który polega na wymianie (transferze) elektronów między czynnikiem redukującym (tzw. reduktorem), oddającym elektrony a czynnikiem utleniającym (tzw. utleniaczem), pobierającym elektrony.

Warto nadmienić, iż na etapie edukacji chemicznej w gimnazjum i szkołach ponadgimnazjalnych zalecane jest stosowanie terminu wyłącznie „reakcja utlenienia-redukcji”, a nie reakcje „redox” / „redoks”.

Powróćmy jeszcze do procesów, jakie zachodzą podczas reakcji utlenienia-redukcji. Te dwa kierunki (strony) reakcji, w których uczestniczy reduktor i utleniacz można zdefiniować jako redukcja oraz utlenianie. Procesy te wydają się być dość proste, ale z uwagi na różnorodność przedstawiania w literaturze tych pojęć, Autorzy zdecydowali się przedstawić poniżej definicje procesu utleniania i redukcji w zależności od źródła literaturowego – tabela 1.

Tabela 1. Różne definicje procesów „utlenienia” i „redukcja” w zależności od źródła literaturowego.

utlenianie	redukcja	źródło literaturowe
„Terminem utlenianie określano początkowo procesy polegające na przyłączeniu tlenu (...) Daleko idące podobieństwa pomiędzy reakcją łączenia się z tlenem a reakcjami łączenia się z fluorem, chlorem i siarką i innymi pierwiastkami niemetalicznymi spowodowały, że również i te procesy objęto nazwą utlenianie”.	„(...) terminem redukcja natomiast – procesy polegające na utracie tlenu przez substancję. (...) W podobny sposób uległo rozszerzeniu także pojęcie redukcji jako procesu odwrotnego do procesu utleniania”.	A. Bielański, <i>Podstawy chemii nieorganicznej, t.1.</i> , Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006, str. 367.
„Wymiana elektronów zachodzi pomiędzy reduktorem, który oddaje elektrony i utleniaczem pobierającym elektrony:”		M. Krzeczowska, <i>Chemia – System Mądrego Szukania (SMS)</i> , Park, 2005, str. 14.
$Mg^0 - 2 e^- \rightarrow Mg^{II}$	$2 Cl^I + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^I$	
„Wymiana elektronów zachodzi pomiędzy reduktorem, który oddaje elektrony, i pobierającym elektrony utleniaczem:”		M. Krzeczowska, J. Loch, A. Mizera, <i>Repetitorium* liceum chemia</i> , Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010, str. 219.
$Mg^0 - 2 e^- \rightarrow Mg^{II}$	$2 Cl^I + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^I$	
„utlenianie, deelektronacja, proces, który polega na utracie (oddawaniu) elektronów, w wyniku czego następuje zwiększenie sto-	„redukcja, elektronacja, proces, który polega na przyjmowaniu elektronów, w wyniku czego następuje zmniejszenie stopnia utle-	P. Kozyra (red.), <i>Chemia – słownik szkolny</i> , Zielona Sowa, 2004, str. 279 i 370-371.

„stopnia utlenienia pierwiastka”.	„utlenia pierwiastka”.	
„proces oddania elektronów przez cząsteczkę, atom lub jon związany ze zwiększeniem stopnia utlenienia pierwiastka oddającego elektron. (...) Utlenianiem chemicznym nazywa się przeniesienie elektronów z reduktorów na utleniacz, który w tym procesie ulega redukcji”.	„proces przyjęcia elektronów przez cząsteczkę, atom lub jon związany ze zmniejszeniem stopnia utlenienia pierwiastka przyjmującego elektron. (...) Redukcją chemiczną nazywa się pobieranie elektronu przez utleniacz od substancji zwanej reduktorem, która oddając elektrony sama się utlenia”.	P. Chmielewski, A. Jezierski, <i>Chemia – słownik encyklopedyczny</i> , Europa, 2001, str. 480 i 572-573.
„Utlenianie powoduje zwiększenie, a redukcja – zmniejszenie stopnia utlenienia pierwiastka.”		
„utlenianie – 1) łączenie się z tlenem; 2) reakcja, w której atom, jon lub cząsteczka traci elektron; 3) reakcja, w której zwiększa się stopień utlenienia pierwiastka”.	„redukcja – 1) usunięcie tlenu ze związku lub przyłączenie do niego wodoru; 2) reakcja, w której atom, jon lub cząsteczka zyskuje elektron; 3) reakcja, w której maleje stopień utlenienia pierwiastka”.	L. Jones, P. Atkins, <i>Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje</i> , Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 121, B19 i B26.
„Utlenianie to wzrost stopnia utlenienia”. „Utlenianie - to oddanie elektronów”.	„Redukcja to zmniejszenie stopnia utlenienia”. „Redukcja - to przyjęcie elektronów”.	K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger, <i>Nowoczesne kompendium chemii</i> , Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 154 i 187.

Uwzględniając powyższe definicje, poniżej zaprezentowano autorskie definicje procesów redukcji oraz utlenienia:

Redukcja (elektronacja) to proces polegający na przyjęciu elektronu (lub elektronów) przez atom pierwiastka, który powoduje utlenianie, czego konsekwencją jest zmniejszenie stopnia utlenienia.

Utlenianie (dezelektronacja) to proces polegający na oddaniu/utracie elektronu (lub elektronów) przez atom

pierwiastka, który powoduje redukcję, czego konsekwencją jest zwiększenie stopnia utlenienia.

Często, zamiast terminu „utlenianie” można spotkać się z terminem „utlenienie”. Wynika to prawdopodobnie z terminu „stopień utlenienia”. W celu ustalenia najbardziej poprawnej formy można posłużyć się jednym z najwybitniejszych dzieł polskiej leksykografii – *Słownikiem języka polskiego* pod redakcją Witolda Doroszewskiego:

„**utlenianie** *n* / forma rzeczownikowa czas. utleniać (p.).”

„**utlenienie** *n* / forma rzeczownikowa czas. utlenić (p. utleniać).”

„**utleniać** *ndk I*, ~any – **utlenić** *dk VI a*, ~ony

2. chem. a) <<połączenie się jakiejś substancji z tlenem; powodować przyłączenie się tlenu do jakiegoś pierwiastka albo związku chemicznego>> (...)

b) <<zwiększać wartościowość pierwiastka chemicznego wchodzącego w skład związku>>

utleniać się – utlenić się <<łączyć się chemicznie z tlenem >> (...).”

W. Doroszewski,
Słownik języka polskiego,
Wydawnictwo Naukowe PWN,
<http://doroszewski.pwn.pl/>
(data dostępu: 20-02-2015).

Z przytoczonego źródła wynika bezpośrednio, że jeżeli forma „utleniać” oznacza zwiększanie stopnia utlenienia pierwiastka chemicznego i stanowi czasownik

od słowa „utlenianie” to w odniesieniu do procesu utraty/oddawania elektronów należy stosować termin „utlenianie”, natomiast w przypadku reakcji z tlenem należy stosować termin „utlenienie”. Co więcej, jeśli chcemy zdefiniować reakcję, w której zachodzi utlenianie oraz redukcja, poprawnie byłoby - „reakcja utleniania-redukcji”. Dlaczego więc stosowanym powszechnie terminem jest „reakcje utlenienia-redukcji”? Należy w tym przypadku powrócić do terminu „*stopień utlenienia*” (dopełniacz – kogo?/ czego? - utlenienia), stąd na podobnej zasadzie:

- utlenianie – reakcja (pojedyncza) zwiększania stopnia utlenienia;
- utlenienie – reakcje z tlenem;
- reakcja (l. poj.) utleniania¹⁴-redukcji
- reakcje (l. mn.) utlenienia¹⁵-redukcji

Powracając do tematyki reakcji utlenienia-redukcji, warto zwrócić również uwagę na sposób zapisywania procesu. W tym celu można posłużyć się przykładami z literatury – tabela 2.

¹⁴ Kogo?/Czego? Tego (pojedynczego) utleniania (l. poj. utlenianie).

¹⁵ Kogo?/Czego? Tych (wielu) reakcji utlenień (l. mn. utlenienia).

Tabela 2. Różne sposoby zapisywania procesów utlenienia i redukcji w zależności od źródła literaturowego.

sposób zapisu		źródło literaturowe
utlenianie	redukcja	
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger, <i>Nowoczesne kompendium chemii</i> , Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 187.
$\text{Mg}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^{\text{II}}$	$2\text{Cl}^0 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^{-1}$	M. Krzeczowska, <i>Chemia – System Mądrego Szukania</i> (SMS), Park, 2005, str. 14.

Na podstawie analizy tabeli 2., można dojść do wniosku, że redukcja ma postać taką samą w obu przypadkach – jedyną różnicą są tylko pierwiastki biorące udział w tej reakcji. Jednakże utlenianie nie posiada takiej samej postaci. W pierwszym przypadku mamy zapis uwzględniający oddawane/tracone elektrony po prawej stronie równania. Zapis ten ukazuje utlenianie jako proces, w wyniku którego powstają elektrony (jako produkty reakcji). Drugi z kolei zapis ukazuje utlenianie jako proces, w wyniku którego elektrony są oddawane/tracone, ukazując to za pomocą znaku minus. Obecnie, zapisem najczęściej funkcjonującym i godnym polecenia jest pierwszy zapis. Ten format zapisu w porównaniu do drugiego jest uzasadniony tym, że niezależnie od procesu (utlenianie/redukcja) elektrony posiadają znak „+”, co wydaje się być korzystniejsze w toku edukacji szkolnej. Przykładem, uzasadniającym tego typu rozumowanie, są zadania polegające na utworzeniu reakcji sumarycznej z reakcji cząstkowych. W przypadku pierwszego typu zapisu zadanie takie wykonuje się w sposób „machinalny”,

z kolei drugi zapis może być utrudnieniem dla uczniów nie posiadających dużego doświadczenia w operowaniu zapisem uwzględniającym znak „-”.

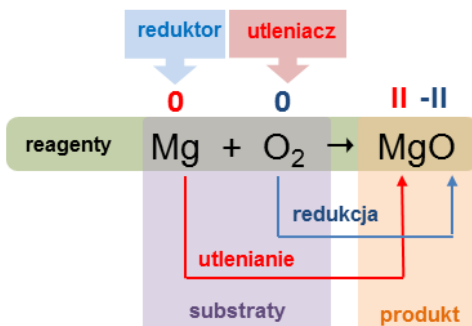
Oprócz bardzo ważnych zagadnień już omówionych, trzeba również wyjaśnić dogłębniej funkcje, jakie pełnią substancje, które ulegają utlenianiu lub redukcji. W tym miejscu warto również przywołać i rozwinąć definicje utleniacza i reduktora – tabela 3.

Tabela 3. Różny sposób definiowania utleniacza i reduktora w zależności od źródła literaturowego.

utleniacz	reduktor	źródło literaturowe
		M. Krzeczowska, <i>Chemia – System Mądrego Szukania</i> (SMS), Park, 2005, str. 14.
„ Utleniacz przyjmuje elektrony w reakcji redukcji”	„ Reduktor oddaje elektrony w reakcji utleniania”	M. Krzeczowska, J. Loch, A. Mizera, <i>Repetitorium* liceum chemia</i> , Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010, str. 219.
„ Utlenicz, substancja utleniająca , substancja, która obniża swój stopień utlenienia, a zatem ulega redukcji – przyjmuje elektrony (utleniacz powoduje utlenianie innej substancji). Utleniaczami mogą więc być substancje, w których pierwiastek ma możliwość obniżenia swojego stopnia utlenienia przez przyjęcie elektronów, czyli własną redukcję (...)”	„ Reduktor, substancja redukująca , substancja, która podwyższa swój stopień utlenienia, a zatem ulega utlenieniu – traci elektrony (reduktor powoduje redukcję innej substancji). Reduktorami mogą więc być substancje, w których pierwiastek ma możliwość zwiększenia swojego stopnia utlenienia, przez oddanie elektronów, czyli własne utlenienie (...)”	P. Kozyra (red.), <i>Chemia – słownik szkolny</i> , Zielona Sowa, 2004, str. 279 i 370-371.
„ utleniacze – określenie oznaczające substancje, które w reakcjach redoks pobierają elektrony od substancji utlenianej, same ulegają redukcji. Potocznie używa się tego określenia dla substancji charakteryzujących się wysokim potencjałem standardowym redoks, tj. dla związków chemicznych zdolnych do	„ reduktory – określenie oznaczające substancje, które w reakcjach redoks oddają elektrony substancji redukowanej, same zostają utlenione. Potocznie używa się tego określenia dla substancji charakteryzujących się niskim (ujemnym) potencjałem standardowym redoks, tj. dla	P. Chmielewski, A. Jezierski, <i>Chemia – słownik encyklopedyczny</i> , Europa, 2001, str. 573.

występowania w charakterze utleniacza w stosunku do wielu innych substancji”.	związków chemicznych zdolnych do występowania w charakterze reduktora w stosunku do innych substancji.	
„Utleniacz – cząstka, która odbiera elektrony od innej cząstki, ulegającej utlenieniu (a sama ulega redukcji) w reakcji redoks(…)”	„Reduktor – cząstka, która dostarcza elektronów do substancji ulegającej redukcji, a sama się utlenia w reakcji redoks(…)”	L. Jones, P. Atkins, <i>Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje</i> , Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 121, B19 i B26.
„Utleniacze (środki utleniające) są to substancje przyjmujące elektrony i ulegające redukcji”.	„Reduktory (środki redukujące) są to substancje oddające elektrony i ulegające utlenieniu”.	K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger, <i>Nowoczesne kompendium chemii</i> , Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 187.

Podsumowanie przedstawionych dotychczas terminów przedstawiono na poniższym schemacie¹⁶:



Wynika z tego, że przebieg procesu, w którym zachodzi oddawanie elektronów, jest możliwy tylko wówczas, gdy równocześnie odbywa się drugi proces, polegający na przyłączaniu elektronów. Innymi słowy – utlenianie i redukcja nie mogą przebiegać niezależnie, gdyż

¹⁶ Warto nadmienić, iż w całej monografii została przyjęta zasada, iż **utlenianie** zaznaczane jest na **czerwono** (zysk/przyjmowanie elektronów), natomiast **redukcja** zaznaczana jest na **niebiesko** (utrata/oddawanie elektronów).

elektrony oddane w reakcji utleniania są pobierane w reakcji redukcji. Każdy więc proces utleniania jest nierozzerwalnie związany z procesem redukcji. Oba te procesy stanowią wspólnie reakcję utlenienia-redukcji (reakcję redoks/redox). Wynika stąd, że warunkiem przebiegu procesów redoks jest obecność co najmniej dwóch układów redukcyjno-oksydacyjnych, z których w jednym zachodzi przemiana w kierunku wydzielania elektronów, a w drugim przemiana odwrotna – związana z pobieraniem elektronów.

Należy zwrócić uwagę, iż reakcje utlenienia - redukcji można zapisać niezależnie od całkowitego równania reakcji chemicznej, traktując je jako tzw. **równania połówkowe** - reakcja utleniania (utlenianie) i reakcja redukcji (redukcja). Ogólny zapis równań połówkowych można zapisać jako:

- ogólny zapis równania reakcji utlenienia (utlenianie):



lub¹⁷



- ogólny zapis równania reakcji redukcji (redukcja):



¹⁷ Obecnie, zapisem najczęściej funkcjonującym i godnym polecenia jest pierwszy zapis.

gdzie:

red – forma zredukowana (niższy stopień utlenienia)

utl – forma utleniona (wyższy stopień utlenienia)

ne^- – liczba elektronów biorących udział w danej reakcji
(w reakcji redukcji lub w reakcji utleniania)

W początkowych etapach nauki (szczególnie w szkole ponadgimnazjalnej), w celu łatwiejszego zrozumienia idei reakcji utlenienia - redukcji, pisze się zazwyczaj reakcje redoks w postaci równań cząstkowych – oddzielnie dla reakcji utlenienia i redukcji.

W reakcji cząstkowej, przedstawiającej proces redukcji, po lewej stronie zapisuje się zwykle utleniacz, użyty jako substrat w reakcji, a po prawej stronie postać zredukowaną utleniacza – powstającą jako produkt redukcji. Liczby elektronów, które zostają przyłączone przez substrat, są równe różnicy stopnia utlenienia odpowiednich atomów w postaci utlenionej i zredukowanej.

Z kolei po lewej stronie procesu utleniania zapisuje się reduktor, a po prawej stronie jego postać utlenioną – powstającą jako produkt, oraz odpowiednią liczbę wydzielanych elektronów, równą różnicy stopnia utlenienia odpowiednich atomów.

Suma algebraiczna ładunków elektrycznych z lewej strony równania redoks powinna się równać sumie algebraicznej ładunków z prawej strony równania. Należy wziąć pod uwagę ładunki: 1) jonów, 2) elektronów,

3) jonów H^+ , nie licząc elektrycznie obojętnych cząsteczek.

Należy więc tak dobrać współczynniki stechiometryczne, aby po uzgodnieniu odpowiedniej liczby poszczególnych atomów po obu stronach równania, zgodnie z prawem zachowania masy, zostało również uwzględnione prawo zachowania ładunku.

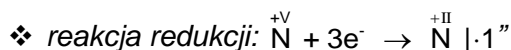
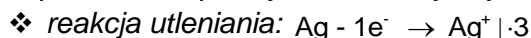
Ideą reakcji utlenienia-redukcji jest więc wymiana elektronów, których liczba (ne^-) musi być dobrana w taki sposób, aby w obu równaniach cząstkowych uczestniczyła taka sama liczba elektronów. W tym celu, niezbędną operacją jest dobranie odpowiedniego mnożnika tak, by liczba elektronów przyjętych i oddanych była równa najmniejszej wielokrotności liczby całkowitej. Opisana procedura nosi nazwę **bilansu elektronowego**.

Metoda bilansu elektronowego stanowi najbardziej znaną i najczęściej stosowaną metodę dobierania współczynników stechiometrycznych w równaniach reakcji chemicznych. Warunkiem możliwości zastosowania tej metody jest oczywiście konieczność wystąpienia zmiany stopni utlenienia w danym równaniu reakcji chemicznej (musi to być reakcja utleniania-redukcji).

W literaturze funkcjonuje kilka strategii zapisywania bilansu elektronowego, których przykłady przedstawiono poniżej:

„Bilans elektronowy

Ten etap doboru współczynników reakcji redoks sprowadza się do wyrównania liczby elektronów oddawanych i przyjmowanych (liczba elektronów przyjmowanych w reakcji redukcji musi być równa liczbie elektronów oddawanych w reakcji utleniania). W tym celu szukamy najmniejszej wspólnej wielokrotności (x) ilości elektronów wymienianych w reakcji redukcji utleniania, a następnie mnożymy każdą z reakcji półkowych przez odpowiedni współczynnik, tak aby uzyskać wartość x.



A. Persona,
Chemia w testach, t.1.
WSiP, 1998, str. 138.

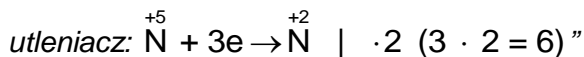
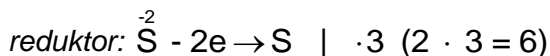
„Aby napisać poprawnie równanie reakcji utlenienia i redukcji należy:

(...)

d) skompensować zyski i straty elektronów wpisując odpowiednie współczynniki przy symbolach reduktora i utleniacza (w sumie ilość elektronów pobranych musi być równa ilości elektronów oddanych)

(...)

Na wstępie ustalimy liczby utlenienia utleniacza i reduktora po lewej i prawej stronie równania. Z kolei, liczymy, ile elektronów oddał reduktor i ile pobrał utleniacz. Znajdujemy najmniejszą wspólną wielokrotną i postępujemy jak niżej



Z. Matysikowa, F. Karczyński, T. Bąk,
Zbiór zadań z chemii nieorganicznej,
 Państwowe Zakłady Wydawnictw Szkolnych,
 1973, str. 143 - 144.

W związku z powyższym, procedurę ustalania współczynników stechiometrycznych **metodą bilansu elektronowego** można sprowadzić do kilku prostych etapów:

Etap 1. Zapisz równania cząstkowe, uwzględniające liczbę elektronów niezbędnych do danego procesu – utleniania i redukcji:

Przykład: dla równania reakcji: $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- utlenianie:



lub alternatywnie:

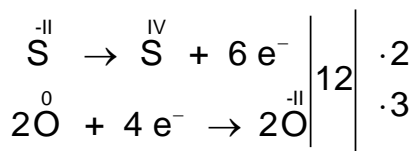


- redukcja:



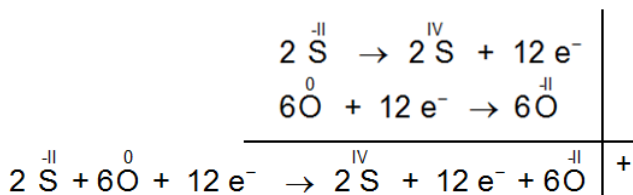
Etap 2. Znajdź odpowiednie mnożniki tak, by liczba elektronów przyjętych i oddanych była równa najmniejszej wielokrotności liczby całkowitej lub przemnoż wszystkie elementy danego równania cząstkowego przez liczbę elektronów występującą w przeciwnym równaniu cząstkowym.

Przykład: dla poprzedniego przykładu najmniejszą wspólną wielokrotnością dla liczb 6 i 4 jest 12, stąd odpowiednie mnożniki to kolejno 2 oraz 3:



Etap 3. Dodanie równań cząstkowych umożliwi uzyskanie sumarycznego równania bilansowego.

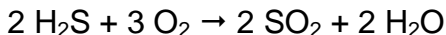
Przykład: dla poprzedniego przykładu:



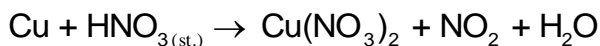
Etap 4. Dobierz współczynniki stechiometryczne pamiętając o uzgodnieniu tych reagentów, które

bezpośrednio nie uczestniczą w reakcjach utlenienia-redukcji¹⁸.

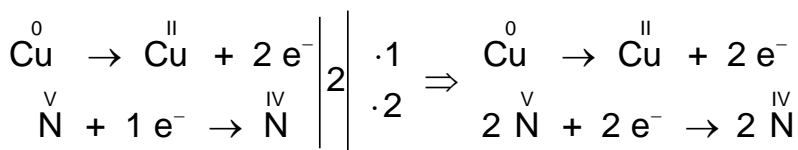
Przykład: dla równania reakcji wyjściowej:



Przedstawioną powyżej procedurę ustalania współczynników stechiometrycznych - metodę bilansu elektronowego - należy jednak stosować uważnie; ponieważ procedura ta uwzględnia wyłącznie bilans atomów, które zmieniały stopień utlenienia. Jako ważny przykład „zgubnego” zastosowania tej metody można przedstawić równanie reakcji miedzi ze stężonym kwasem azotowym(V):



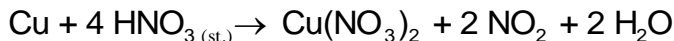
Bilans elektronowy będzie miał postać:



Z bilansu elektronowego wynika, że przed HNO_3 musi być współczynnik stechiometryczny 2, jednakże w rzeczywistości współczynnik stechiometryczny wynosi 4. Dzieje się tak dlatego, iż bilans elektronowy uwzględnia

¹⁸ Zazwyczaj dotyczy to produktów ubocznych (np. cząsteczek wody).

w swoim zapisie tylko elektrony i ilości substancji, które zmieniły swój stopień utlenienia. Uzgodnione równanie reakcji powinno mieć więc postać:



W związku z tym, dwa z czterech atomów azotu, pochodzących od kwasu azotowego(V), ulegają redukcji do dwóch atomów azotu pochodzących z tlenku azotu(IV).

Na podstawie powyższych informacji można dojść do następujących wniosków, podsumowujących bilans elektronowy:

- Pozwala skompensować liczbę elektronów oddanych i przyjętych;
- Uwzględnić w swoim zapisie tylko elektrony i ilości substancji, które zmieniły swój stopień utlenienia.

3.3.7. Metoda równań połówkowych (równania jonowo-elektronowe)

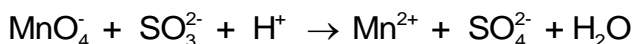
Reakcje utlenienia i redukcji muszą zachodzić równocześnie. Można sobie wyobrazić jednak, że reakcja redoks przebiega zwykle w dwóch częściach – **reakcjach połówkowych**, które można zapisać dla dwóch procesów – utleniania i redukcji. Idea równań połówkowych polega więc na rozłożeniu reakcji redoks na zwykle dwa procesy cząstkowe, w których pojawia się zapis liczby elektronów, biorących udział w danym procesie oraz odpowiednie

formy jonowe lub cząsteczkowe wszystkich/większości substratów i produktów. Bilans w takim przypadku polega na dobraniu współczynników stechiometrycznych tak, aby liczba elektronów oddawanych w jednej reakcji półwkowej była równa liczbie elektronów przyjmowanych w drugiej z reakcji półwkowych.

Równania półwkowe po dodaniu do siebie powinny stworzyć pełne równanie analizowanej reakcji chemicznej. Ponieważ równania półwkowe stanowią w gruncie rzeczy zapis uwzględniający formy jonowe lub też i cząsteczkowe oraz biorące udział w nich elektrony, stąd często ich nazwa to **równania jonowo-elektronowe**.

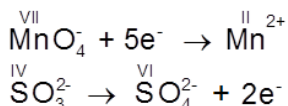
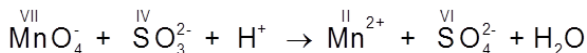
Metoda równań półwkowych może wydawać się trochę trudnym rozwiązaniem w porównaniu do metody bilansu elektronowego, ale pozwala nie tylko dobrać współczynniki stechiometryczne do równań utlenienia-redukcji, ale również uzupełnić równania o niektóre substraty lub produkty. W efekcie metoda ta umożliwia wnioskowanie o zmianie odczynu towarzyszącemu reakcji.

Procedurę ustalania współczynników stechiometrycznych **metodą równań półwkowych (równań jonowo-elektronowych)** można sprowadzić do kilku prostych etapów, które poniżej przedstawiono dla równania reakcji:

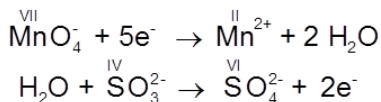


Etap 1. Przypisz stopnie utlenienia atomom, które zmieniają stopień utlenienia, a następnie zapisz procesy redukcji i utlenienia uwzględniające

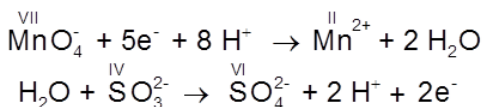
indywidua chemiczne, biorące udział w równaniu reakcji oraz liczbę elektronów:



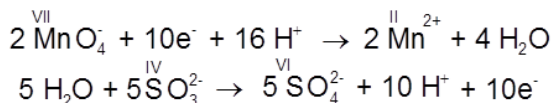
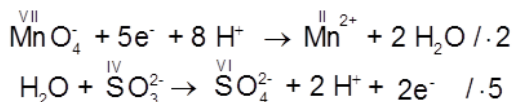
Etap 2. Uzgodnij zapisane równania połówkowe dopisując odpowiednią liczbę cząsteczek wody po tej stronie równania, gdzie występuje deficyt atomów tlenu:



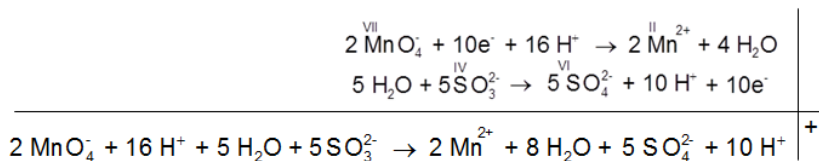
Etap 3. Uzgodnij zapisane równania połówkowe dopisując odpowiednią liczbę jonów H^+ lub OH^- po danej stronie równania w celu uzgodnienia liczby atomów wodoru i tlenu, ewentualnie atomów tlenu:



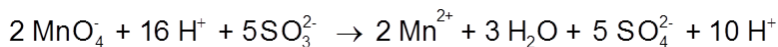
Etap 4. Zbilansuj oba równania tak, aby w każdym równaniu liczba elektronów była taka sama – przemnoż każde równanie obustronnie przez liczbę elektronów z innego równania:



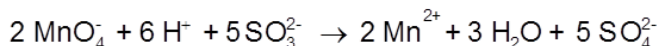
Etap 5. Dodaj do siebie stronami równania półkowe



Etap 6. Dokonaj redukcji cząsteczek wody po obu stronach równania reakcji:



Etap 7. Dokonaj redukcji jonów H^+ i/lub OH^- po obu stronach równania reakcji:



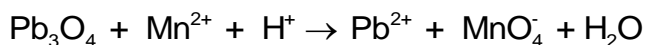
Na podstawie przedstawionej procedury ustalania współczynników stechiometrycznych, można dojść do pewnych wniosków podsumowujących metodę równań półkowych (metodę równań jonowo-elektronowych):

- Metoda ta jest relatywnie prosta, ale bardziej pracochłonna i wymagająca w porównaniu do metody bilansu elektronowego;
- Idea równań połówkowych polega na rozłożeniu reakcji utleniania - redukcji zwykle na dwa procesy cząstkowe, w których pojawia się zapis liczby elektronów, biorących udział w danym procesie oraz odpowiednie indywidua chemiczne w formie jonowej (lub cząsteczkowej);
- Dopisanie odpowiedniej liczby cząsteczek wody, kationów wodoru, anionów wodorotlenkowych jest uniwersalne i znajduje zastosowanie przy uzgadnianiu zarówno równań zapisanych w formie jonowej, jak i również cząsteczkowej;
- Problem braku informacji na temat środowiska reakcji można „ominąć” poprzez zsumowanie równania z równaniem autodysocjacji wody;
- Metoda ta oprócz dobrania współczynników stechiometrycznych pozwala również uzupełnić równania o niektóre substraty lub produkty;
- Metoda ta pozwala wnioskować o zmianie odczynu towarzyszącemu reakcji;
- Metoda ta znajduje często zastosowanie, gdy nie jest znana informacja na temat całego równania reakcji – szczególnie w przypadku podania tylko obserwacji towarzyszących przebiegowi reakcji.

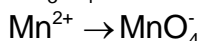
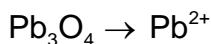
3.3.8. Metoda bilansu materiałowo-ładunkowego

Idea metody bilansu materiałowo-ładunkowego polega na zaprojektowaniu ogniwa galwanicznego, w którym bilansowane równanie byłoby reakcją sumaryczną. W metodzie tej nie jest wymagane wyznaczanie stopni utlenienia, stąd metoda ta jest wygodna w przypadku substratów i produktów, których wyznaczenie stopni utlenienia atomów byłoby kłopotliwe (np. Pb_3O_4 , Fe_3O_4 , Br_3O_8).

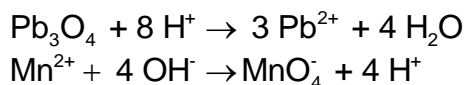
Procedurę ustalania współczynników stechiometrycznych **metodą bilansu materiałowo-ładunkowego** można sprowadzić do kilku prostych etapów, które poniżej przedstawiono dla równania reakcji:



Etap 1. Odszukaj indywidua chemiczne, które ulegają przekształceniu i zapisz ich przemiany uwzględniając postać indywiduów uczestniczących w reakcji:



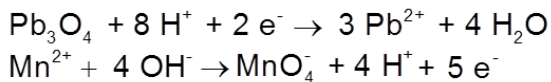
Etap 2. Dokonaj bilansu materiałowego, który polega na dopisaniu do obu stron równania odpowiedniej liczby indywiduów chemicznych reagentów obecnych w środowisku reakcji (H^+ , OH^- lub H_2O):



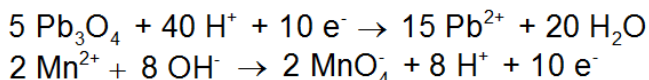
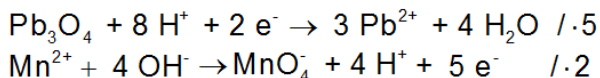
Warto w tym momencie skomentować dlaczego akurat w pierwszym równaniu zdecydowano się na dopisanie jonów H^+ oraz H_2O . Zabieg ten podyktowany jest tym, iż zarówno lewa, jak i prawa strona równania powinna być zbilansowana pod względem ładunku, wynika z tego, że jeżeli po prawej stronie mamy jony Pb^{2+} , to po lewej stronie brakuje ładunków dodatnich – stąd wynika dopisanie jonów H^+ . Równanie musi również być poprawne pod względem bilansu materiałowego, stąd po prawej stronie równania należy dopisać odpowiednią liczbę cząsteczek wody.

W przypadku drugiego równania można przeprowadzić podobne rozumowanie. Skoro po lewej stronie równania mamy jony Mn^{2+} , to po prawej stronie brakuje ładunków dodatnich – stąd wynika dopisanie jonów H^+ . Z kolei po prawej stronie równania mamy jony manganianowe(VII), fakt ten wymusza dopisanie jonów OH^- po lewej stronie równania (wymóg bilansu ładunkowego oraz materiałowego).

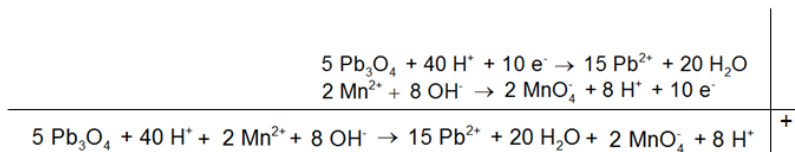
Etap 3. Dokonaj bilansu ładunku elektrycznego – dodaj lub usuń odpowiednią liczbę elektronów, tak aby wypadkowy ładunek elektryczny lewej strony każdego równania był równy wypadkowemu ładunkowi prawej strony danego równania:



Etap 4. Zbilansuj oba równania tak, aby w każdym równaniu liczba elektronów była taka sama – przemnoż każde równanie obustronnie przez liczbę elektronów z innego równania:



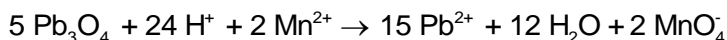
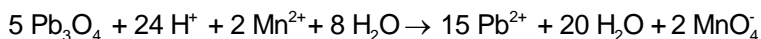
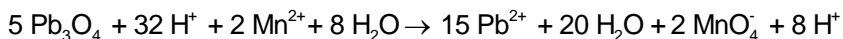
Etap 5. Dodaj do siebie stronami równania półokwowe



Etap 6. Uprość równanie w następującej kolejności:

- Wyeliminuj liczbę jonów H^+ i OH^- po każdej stronie równania, tworząc cząsteczki wody;
- Wyeliminuj liczbę jonów H^+ występujących po obu stronach równania reakcji

- Wyeliminuj liczbę jonów OH^- występujących po obu stronach równania reakcji
- Wyeliminuj liczbę cząsteczek wody występujących po obu stronach równania reakcji



Podsumowując, można dojść do uogólnionych wniosków na temat przedstawionej metody:

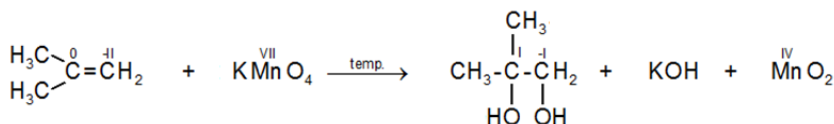
- Idea tej metody polega na zaprojektowaniu ogniwa galwanicznego, w którym bilansowane równanie byłoby reakcją sumaryczną;
- Nie jest wymagana wiedza na temat stopni utlenienia;
- Metoda ta jest użyteczna w przypadku reagentów, których wyznaczenie stopni utlenienia atomów byłoby kłopotliwe (np. tlenki mieszane, niestechiometryczne wodorki metali);
- Dopisanie do obu stron równania odpowiedniej liczby indywiduów chemicznych reagentów, obecnych w środowisku reakcji (H^+ , OH^- lub H_2O) stanowi bardzo ważny etap, który nie jest skomplikowany, jeśli jako kryterium wyboru weźmie się pod uwagę bilans ładunku oraz bilans materiałowy;

- Etap upraszczania równania poprzez zredukowanie odpowiedniej liczby indywiduów chemicznych - H^+ , OH^- lub H_2O wydaje się dość intuicyjny.

3.3.9. Metoda „O.P.I.S.U.”

W przypadku uzgadniania współczynników stechiometrycznych w równaniach reakcji z udziałem reagentów organicznych można zastosować metodę „określania potrzebnej ilości substancji utleniającej” (**o. p. i. s. u.**). W metodzie tej niezbędna jest wiedza na temat stopni utlenienia atomów, których wartości zmieniają się w toku reakcji chemicznej.

Procedurę ustalania współczynników stechiometrycznych **metodą „O.P.I.S.U.”** można sprowadzić do kilku prostych etapów, które poniżej przedstawiono dla równania reakcji:



Etap 1. Ustal sumaryczną zmianę (wartość bezwzględna) stopni utlenienia w obu reakcjach:

stopień utlenienia atomów C przed reakcją: $0 + (-II) = -II$

stopień utlenienia atomów C po reakcji: $I + (-I) = 0$

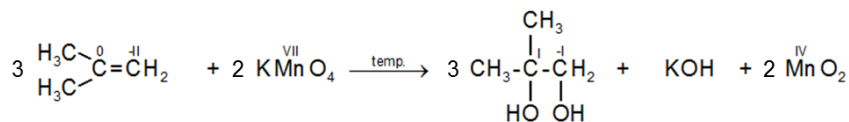
sumaryczna zmiana stopnia utlenienia: $\Delta = 2$

stopień utlenienia atomów Mn przed reakcją: VII
 stopień utlenienia atomów Mn po reakcji: IV
 sumaryczna zmiana stopnia utlenienia: $\Delta = 3$

Etap 2. W oparciu o fakt, iż zmiany stopni utlenienia w przypadku utleniacza i reduktora muszą być co do wartości bezwzględnej równe, ustal liczbę cząsteczek utleniacza i reduktora:

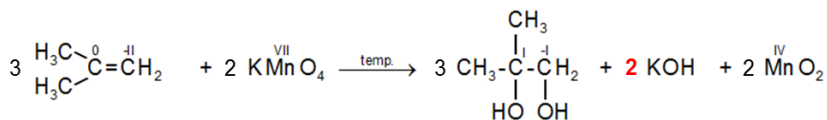
- Skoro dla atomów węgla, $\Delta = 2 \Rightarrow$ liczba cząsteczek tlenku manganu(IV) wynosi: 2
- Skoro dla atomów manganu, $\Delta = 3 \Rightarrow$ liczba cząsteczek związku organicznego wynosi: 3

Biorąc pod uwagę powyższe informacje, można zapisać równanie reakcji, uwzględniające wyznaczone współczynniki stechiometryczne:



Etap 3. Dokonaj bilansu atomów metali i niemetalii (poza atomami tlenu i wodoru):

W przypadku przedstawionej reakcji, niezbilansowanymi atomami jest tylko atom potasu:

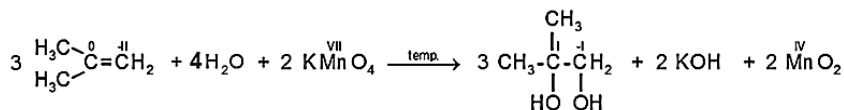


Etap 4. Dokonaj bilansu atomów tlenu wpisując po stronie substratów lub produktów odpowiednią liczbę cząsteczek wody:

Liczba atomów tlenu po lewej stronie: 8

Liczba atomów tlenu po prawej stronie: 12

Należy więc dopisać 4 cząsteczki H_2O po stronie substratów, wówczas równanie reakcji będzie miało postać:



Etap 5. Potwierdź poprawność równania dokonując bilansu atomów wodoru:

liczba atomów H po lewej stronie równania: $24 + 8 = 32$

liczba atomów H po prawej stronie równania: $30 + 2 = 32$

Podsumowując, można dojść do uogólnionych wniosków na temat przedstawionej metody:

- Metoda ta jest względnie prosta;

- W metodzie tej niezbędna jest wiedza na temat stopni utlenienia atomów, których wartości zmieniają się w toku reakcji chemicznej;
- Sumaryczna zmiana (wartość bezwzględna) stopni utlenienia w obu reakcjach stanowi podstawę metody bez wnikania w liczbę elektronów;
- Braki reagentów w równaniu pozwala uzupełnić dopisanie odpowiedniej liczby cząsteczek wody.

Źródła literaturowe:

A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej, t.1.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006, str. 14 - 15.

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger, *Nowoczesne kompendium chemii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 151 - 152.

R. Haas, *Balancing ionic equations by the method of undetermined coefficients*, Journal of Chemical Education, 1962, 39 (10), str. 537 - 538.

M. Krzeczowska, *Chemia – System Mądrego Szukania (SMS)*, Park, 2005, str. 14.

M. Krzeczowska, J. Loch, A. Mizera, *Repetitorium* liceum chemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010, str. 219.

L. Jones, P. Atkins, *Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 92 – 97, B19.

- P. Chmielewski, A. Jezierski, *Chemia – słownik encyklopedyczny*, Wydawnictwo Europa, 2001, str. 472, 478.
- P. Kozyra (red.), *Chemia – słownik szkolny*, Zielona Sowa, 2004, str. 269, 274.
- M. Herczak, *Jak uczyć podstaw chemii? Chemia w szkole*, 2006, 265, str. 15.
- K. Roztocki, A. Jurowska, M. Krzeczowska, K. Jurowski, *Różne oblicza układu okresowego*, Scientiae et Didactics, 2015.
- D. DeWit, *Przewidywanie produktów reakcji nieorganicznych jako ćwiczeniem w chemicznym myśleniu krytycznym*, Chemia w szkole, 2006, 265, str. 24 - 31.
- D. Kolb, *Balancing complex redox equations by inspection*, Journal of Chemical Education, 1981, 58 (8), str. 642 - 645.
- D. Kolb, *More on balancing redox equations*, Journal of Chemical Education, 1979, 56, str. 181.
- W. Mizerski, *Równania reakcji chemicznych (II)*, Kurier chemiczny, 1991, 2, str. 6 – 7.
- J. Ling, *Easy chem.*, Goodman Publisher, 1979, str. 105 – 112.
- W. Doroszewski, *Słownik języka polskiego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, <http://doroszewski.pwn.pl/> (data dostępu: 20-02-2015)
- A. Persona, *Chemia w testach, t. 1*, WSiP, 1998, str. 138.

Z. Matysikowa, F. Karczyński, T. Bąk, *Zbiór zadań z chemii nieorganicznej*, Państwowe Zakłady Wydawnictw Szkolnych, 1973, str. 143 - 144.

P. Bernard, *Uzgadnianie równań reakcji metodą równań półwkowych i bilansu elektronowego*, Niedziałki, 2012, 1, str.10 – 16.

Ogólne rozważania przydatne do zagadnień związanych z reakcjami utlenienia-redukcji w chemii organicznej

4

4.1. Znaczenie reakcji utlenienia-redukcji w chemii organicznej

W chemii organicznej zagadnienia związane z reakcjami utlenienia-redukcji bardzo często są marginalizowane. Przyczyną tego zjawiska jest prawdopodobnie fakt związany z tym, że w chemii organicznej zwykle rozpatrywane są szczegółowe mechanizmy reakcji opisywane w specyficzny sposób. Mechanizmy te nigdy nie opierają się na stopniu utlenienia, gdyż stanowią zapis „księgowania” wszystkich elektronów poprzez ich ruch wskazywany odpowiednimi strzałkami. Ponadto zazwyczaj nie ma potrzeby zapisywania równania reakcji chemicznej, a raczej stosuje się schemat reakcji. Wielu chemików organicznych uważa wręcz, że koncepcja stopnia utlenienia, w odniesieniu do związków organicznych, jest zupełnie niepotrzebna.

Efektom tego jest fakt, że uczniowie zazwyczaj nie są uczeni bilansowania ważnych równań reakcji w chemii organicznej, które mogłyby być uznane za reakcje utlenienia-redukcji. Typowym przykładem jest test Baeyer'a na nienasycenie, tj. utlenienie alkenów, alkinów do alkoholi, utlenianie alkoholi do aldehydów lub ketonów oraz utlenianie aldehydów do kwasów karboksylowych przy użyciu manganianu(VII) potasu. Nierzadko reakcja ta jest tylko przedstawiana eksperymentalnie, a równanie reakcji nie jest często w ogóle zapisywane.

Kolejnym powodem braku zapisu równań reakcji utlenienia-redukcji jest to, że w chemii organicznej o wiele częściej stosowane są schematy reakcji, niż pełne równania stechiometryczne.

Jeszcze innym, dość istotnym problemem w zapisywaniu równań reakcji utlenienia-redukcji w chemii organicznej, jest często brak wiedzy na temat reguł związanych z przypisywaniem stopni utlenienia atomom węgla, azotu, tlenu siarki oraz fosforu. W związku z tym w niniejszej monografii temat ten potraktowano jako odrębny rozdział (rozdział 6.).

W chemii nieorganicznej bardzo często mamy do czynienia z reakcjami utlenienia-redukcji, gdzie proces utlenienia definiuje się jako utratę jednego lub większej liczby elektronów przez rozpatrywany atom, z kolei redukcja dotyczy procesu odwrotnego. Natomiast w przypadku związków organicznych, w których zazwyczaj występują wiązania atomowe spolaryzowane, pojęcia utlenienia i redukcji definiuje się w nieco odrębny sposób. Poniżej przedstawiono kilka sposobów definiowania

redukcji i utlenienia w chemii organicznej w zależności od źródła literaturowego:

„Utlenianie – zmniejszanie gęstości elektronowej na atomie węgla przez:

- utworzenie jednego z wiązań: C–O, C–N, C–X
- lub zerwanie: C–H”

„Redukcja – zwiększenie gęstości elektronowej na atomie węgla przez:

- utworzenie wiązania: C–H
- lub zerwanie jednego z wiązań: C–O, C–N, C–X”

J. McMurry,
Chemia organiczna, t.2,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005, str. 332.

„Każda reakcja, która przekształca związek niższego poziomu w związek wyższego poziomu jest utlenianiem, każda reakcja, która przekształca związek wyższego poziomu w związek niższego poziomu jest redukcją, każda zaś reakcja nie powodująca przejścia między poziomami nie jest ani redukcją, ani utlenieniem”

J. McMurry,
Chemia organiczna, t.2,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005, str. 333.

4.2. Ogólne wskazówki dotyczące reakcji utlenienia-redukcji w chemii organicznej

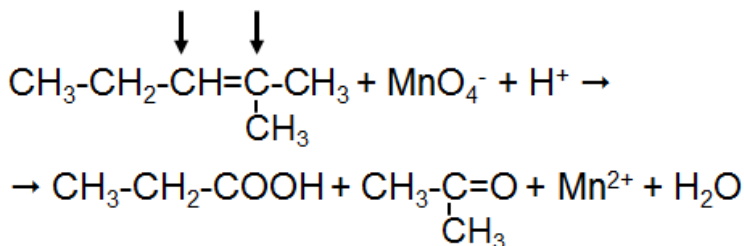
Przedstawione wcześniej definicje ukazują pojęcia utlenienia i redukcji z punktu widzenia chemików organicznych. Na co jednak zwrócić uwagę w przypadku rozważania reakcji w chemii organicznej zgodnie z zasadami bilansu elektronowego? Oprócz wiedzy na temat stopni utlenienia (rozdział 6.) często są ważne na pozór nieistotne uwagi. Poniżej zestawiono wypunktowane ogólne wskazówki przydatne w zagadnieniach związanych z reakcjami utlenienia-redukcji w chemii organicznej. Wskazówki te stanowią wypracowane przez wiele lat uwagi, jakie nasunęły się Autorom niniejszej monografii w toku prowadzenia zajęć dydaktycznych.

Wskazówka 1.

W przypadku reakcji, w których reagentami są związki nienasycone (np. alkeny, alkiny) należy pamiętać o tym, że zazwyczaj (poza nielicznymi wyjątkami) atomy węgla wiązana wielokrotnego, w cząsteczce takiego związku, zawierają orbitale charakteryzujące się hybrydyzacją typu sp^2 ; skutkuje to tym, że atomy te przyjmują inne stopnie utlenienia, niemniej stopnie utlenienia zmieniają się w taki sam sposób (zachodzi jednoczesne utlenianie, czyli zwiększenie stopnia utlenienia) – należy uwzględnić to podczas bilansu elektronowego mnożąc oba równania elektronowe przez tą samą liczbę wynikającą z bilansu elektronowego;

Przykład do wskazówki 1.:

W poniższym równaniu reakcji, atomy węgla wskazane strzałką posiadają różne wartości stopnia utlenienia:

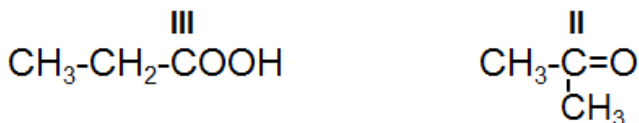


Wskazówka 2.

Należy bardzo dokładnie ustalać stopnie utlenienia produktów reakcji, gdyż zazwyczaj powstają dwa różne związki organiczne, mogące różnić się znacznie stopniem utlenienia atomów węgla z uwagi na strukturę;

Przykład do wskazówki 2.:

W równaniu z poprzedniego przykładu powstają dwa różne produkty organiczne – kwas karboksylowy oraz keton, w których atomy węgla w dwóch różnych grupach funkcyjnych posiadają różne stopnie utlenienia:

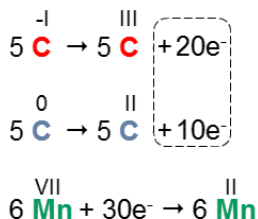
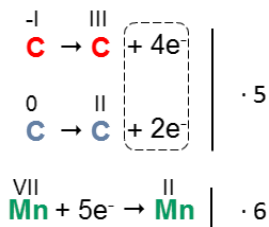
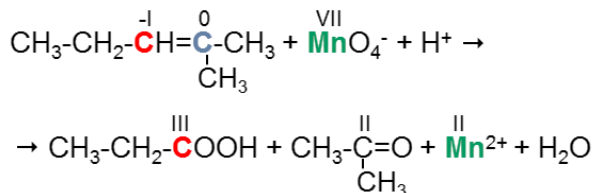


Wskazówka 3.

Należy pamiętać, że bilansu elektronowego dokonuje się dla atomów węgla, których stopień utlenienia uległ zmianie;

Przykład do wskazówki 3.:

Jeśli w przywołanym równaniu reakcji z alkenu powstaje kwas karboksylowy i keton, to należy bardzo dokładnie zapisać bilans, dobierając odpowiednie pary atomów węgla:

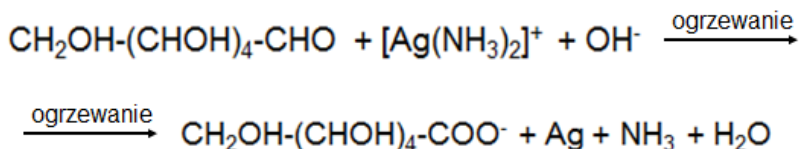


Wskazówka 4.

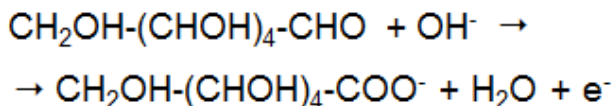
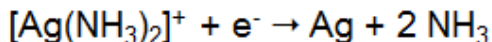
Bardzo ważne jest, by podczas ustalania stopni utlenienia w reakcjach organicznych, dokładnie je przeanalizować w cząsteczkach reagentów – najlepiej w tym celu rozbić reakcję na reakcje półkowe;

Przykład do wskazówki 4.:

Próba Tollensa dla heksozy ma postać:



Równanie to można rozbić na reakcje półkowe:



Wskazówka 5.

Bardzo ważna jest postać reagentów, które biorą udział w reakcji – należy dokładnie przeanalizować, który atom zmienia stopień utlenienia;

Przykład do wskazówki 5.:

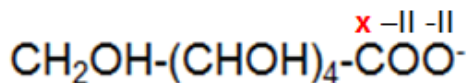
W poprzednim przykładzie atom srebra w odczynniku Tollensa $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ posiada stopień utlenienia: I, następnie przechodzi w postać metaliczną, czyli przyjmuje stopień utlenienia równy: 0

Wskazówka 6.

Rzadko (w przeciwieństwie do reakcji w chemii nieorganicznej) w reakcjach chemii organicznej powstają lub uczestniczą w reakcji aniony lub kationy – w takim przypadku należy uzgadniać stopień utlenienia danego atomu węgla (lub innych atomów) pamiętając o tym, iż suma stopni utlenienia nie jest równa 0, lecz równa jest ładunkowi anionu lub kationu.

Przykład do wskazówki 6.:

W poprzednim przykładzie jednym z produktów organicznych jest anion, w którym stopień utlenienia atomu węgla wchodzącego w skład anionu karboksylowego można obliczyć stosując powyższą wskazówkę w następujący sposób:



$$0 + x + (-II) + (-II) = -1$$

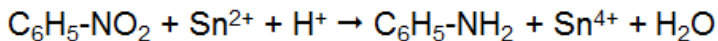
$$x = III$$

Wskazówka 7.

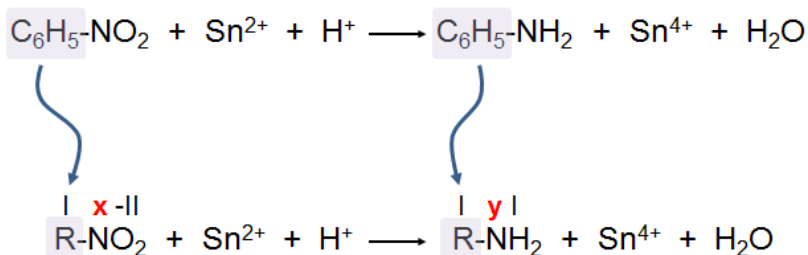
W przypadku uzgadniania stopni utlenienia w związkach organicznych innych atomów niż atomów węgla (np. atomu azotu) można w celu ustalenia współczynników stechiometrycznych danej reakcji nie wnikać w strukturę cząsteczki organicznej i zapisać ją w postaci uogólnionej (jako np.: „-R”) i ograniczyć się w ten sposób jedynie do grupy interesujących nas atomów przyjmując, że stopień utlenienia grupy „-R” wynosi: I.

Przykład do wskazówki 7.:

Dla równania reakcji aniliny z jonami cyny(II) w środowisku kwasowym:



powtarzające się fragmenty organiczne - w tym przypadku: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$, po obu stronach równania reakcji można zapisać jako „-R” i przyjąć stopień utlenienia dla całego tego fragmentu jako równy: -I. Dzięki temu można w łatwy sposób obliczyć stopień utlenienia atomów azotu w obu indywidualach chemicznych:



stąd stopień utlenienia atomu
azotu w -NO_2 wynosi:

$$\begin{aligned} \text{I} + x + 2 \cdot (-\text{II}) &= 0 \\ \text{I} + (-\text{IV}) + x &= 0 \\ x &= \text{III} \end{aligned}$$

stąd stopień utlenienia atomu
azotu w -NH_2 wynosi:

$$\begin{aligned} \text{I} + y + 2 \cdot (\text{I}) &= 0 \\ \text{I} + \text{II} + y &= 0 \\ x &= -\text{III} \end{aligned}$$

Wskazówka 8.

Ogromnie ważne jest środowisko reakcji (pH roztworu), gdyż w zależności od niego mogą zachodzić różne przemiany, a tym samym powstać różne produkty;

Przykład do wskazówki 8.:

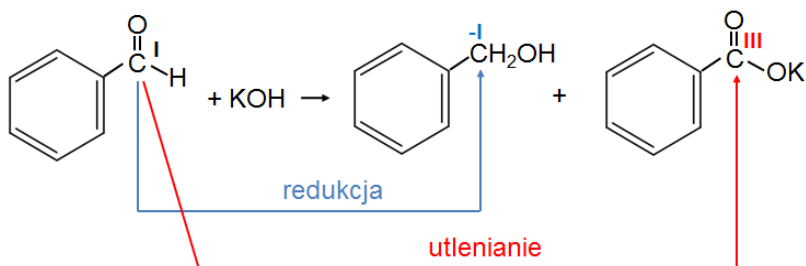
W reakcjach utleniania alkenów roztworem zawierającym jony manganianowe(VII) – w środowisku kwasowym powstają jony Mn^{2+} , z kolei w środowisku wodnym powstaje MnO_2 .

Wskazówka 9.

Należy pamiętać, że utlenianie prowadzi zawsze do zwiększenia stopnia utlenienia, stąd jeśli produkt reakcji charakteryzuje się niższym stopniem utlenienia od substratu, to prawdopodobnie został popełniony błąd rachunkowy lub niepoprawnie jest dobrane środowisko reakcji. Należy również wziąć pod uwagę możliwość wystąpienia reakcji dysproporcjonowania.

Przykład do wskazówki 9.:

Przykładem sytuacji w której jeden z produktów charakteryzuje się niższym stopniem utlenienia niż substrat, a drugi produkt charakteryzuje się wyższym stopniem utlenienia niż substrat stanowi reakcja Canizzaro:



Warto zwrócić uwagę, iż przedstawiony przykład stanowi wyrefinowaną reakcję – tzw. reakcję dysproporcjonowania. Więcej informacji na temat tego typu reakcji Czytelnik znajdzie w rozdziale 8.

Źródła literaturowe:

J. McMurry, *Chemia organiczna, t.2*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005, str. 332.

J. Głowacki, J. Kulig, *Reakcje redoks w procesie nauczania chemii*, Chemia w szkole, 2007, 266, str. 10 – 16.

A. Burewicz, H. Gulińska, *Dydaktyka chemii*, Wydawnictwo Naukowe UAM, 2002, str. 579 – 585.

Ogólne rozważania przydatne do zagadnień związanych z reakcjami utlenienia-redukcji w biochemii

5

5.1. Znaczenie reakcji redoks w biochemii

Reakcje utlenienia-redukcji stanowią istotne składniki wielu szlaków metabolicznych. Użyteczna energia jest często bowiem uzyskiwana w wyniku utlenienia związków mających znaczenie biologiczne.

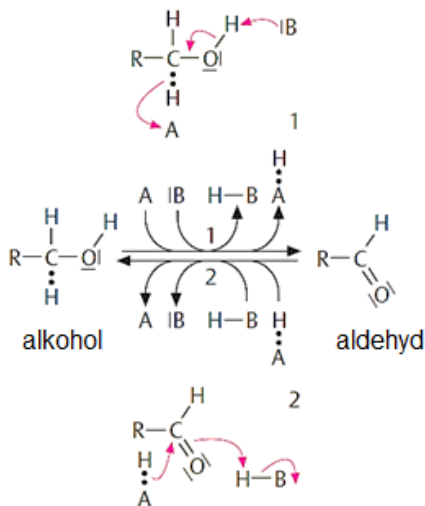
Reakcje utlenienia-redukcji w przemianach biochemicznych są często opisywane nie przy użyciu pojęcia stopnia utlenienia, ale przy transferze pewnych określonych indywiduów chemicznych. Bardzo ważnym zagadnieniem w tych rozważaniach jest utlenianie biologiczne – poniżej przedstawiono kilka przykładów z różnych źródeł literaturowych:

*„**utlenianie biologiczne** – to z reguły złożone procesy transportu elektronów lub atomów wodoru zachodzące z udziałem enzymów”*

P. Chmielewski, A. Jezierski,
Chemia. Słownik encyklopedyczny,
Europa, 2001, str. 572.

„W reakcji redoks (...) elektrony są przenoszone z jednej cząsteczki (reduktor) na drugą (utleniacz), przy tym często przeniesiony zostaje 1 proton lub 2 protony. Decydującym kryterium dla zaistnienia reakcji redoks jest jednak przeniesienie elektronów. Reduktor jest utleniany podczas reakcji, utleniacz ulega redukcji.

Na rycinie A pokazano utlenianie alkoholu do aldehydu (1) lub redukcję aldehydu do alkoholu (2). Przeniesiony zostaje przy tym jon wodorkowy (2 elektrony i 1 proton (...)), który w reakcji 1 przechodzi na utleniacz A. Pozostały proton zostaje związany przez działającą katalizująco zasadą B. Przy redukcji aldehydu (2) A-H służy jako środek redukcji, a jako katalizator uczestniczy kwas H-B”.



J. Koolman, K-H. Röhm,
Biochemia – ilustrowany przewodnik,
 Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2003, str. 14.

„Pod względem chemicznym **utlenianie** definiuje się jako proces usuwania elektronów, natomiast **redukcję** – jako proces przyłączania elektronów. Wynika z tego, że utlenieniu zawsze towarzyszy redukcja biorcy (akceptora) elektronów. Ta reguła utlenienia-redukcji obowiązuje również w układach biologicznych i stanowi podstawę zrozumienia natury procesu utleniania biologicznego. Należy podkreślić, że wiele procesów biologicznych może zachodzić bez udziału tlenu cząsteczkowego, np. reakcje odwodornienia”.

J. Berg, J. Tymoczko, L. Stryer,
Biochemia,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2009, str. 118.

„Przekazywanie energii w komórce polega na przepływie elektronów i protonów. Na ogół ciąg reakcji oksydacyjno-redukcyjnych (oksydo-redukcyjnych) jest drogą przekazywania atomu wodoru lub jego elektronu z jednego związku na drugi. **Utlenianie** (oksydacja) jest procesem chemicznym, w wyniku którego substancja traci elektrony, podczas gdy **redukcja** jest reakcją chemiczną, wskutek której substancja wzbogaca się w elektrony. Elektrony uwolnione podczas utleniania nie mogą przebywać w stanie wolnym w żadnej żywej komórce i dlatego każdej reakcji utleniania musi towarzyszyć reakcja redukcji, w wyniku której elektrony zostaną przyjęte przez inny atom lub cząsteczkę. Utleniana cząsteczka (uwalniająca elektrony) traci energię, a cząsteczka redukowana (przyjmująca elektrony) otrzymuje energię. **Reakcje oksydacyjno-redukcyjne**, zwane też w skrócie **reakcjami redoks**, są podstawowym

elementem oddychania komórkowego, fotosyntezy i innych reakcji chemicznych zachodzących w komórce.”

E. Solomon, L. Berg, D. Martin, C. Villee,
Biologia,
 Multico, 2000, str. 164.

W biologicznych reakcjach utlenienia-redukcji zwykle z elektronami (e^-) przenoszone są więc jony H^+ (często potocznie określane jako po prostu protony) lub też są uwalniane jony H^+ .

W biochemii bardzo często operuje się kombinacjami elektronów (e^-) i protonów (H^+), które pojawiają się w procesach utlenienia-redukcji i są określane jako tzw. **równoważniki redukcyjne**. Kombinacja $1e^-/1H^+$ odpowiada atomowi wodoru [H], podczas gdy $2e^-/2H^+$ stanowi w istocie cząsteczkę [H_2]. Nie oznacza to oczywiście, że wodór w postaci atomowej lub cząsteczkowej uczestniczy w reakcjach redoks. Oprócz wymienionych indywiduów jednostką, która ulega przeniesieniu jest kombinacja $2e^-/1H^+$, czyli jon wodorkowy (H^-).

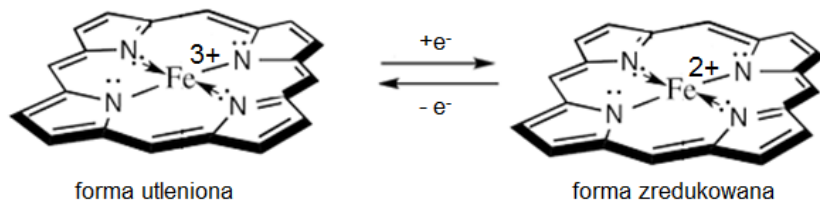
W tabeli 4 zestawiono porównanie przenoszonych składników z równoważnikami redukcyjnymi, stosowanymi w biochemii:

Tabela 4. Porównanie przenoszonych składników z równoważnikami redukcyjnymi, stosowanymi w biochemii (na podstawie Koolman, Röhm, 2005)

przenoszone składniki	$1e^-$	$1e^-$ $1H^+$	$2e^-$ $1H^+$	$2e^-$ $2H^+$
równoważnik redukcyjny	e^- elektron	$[H]$ atom wodoru	H^- jon wodorkowy	$[H_2]$ cząsteczka wodoru

5.2. Przykłady układów utlenienia-redukcji w biochemii

W komórkach reakcje utlenienia-redukcji są katalizowane przez enzymy, które współdziałają z rozpuszczalnikami (koenzymy) lub związanymi kofaktorami redoks (grupy prostetyczne). Kilka tego typu kofaktorów posiada jony metali. W tego typu sytuacjach najczęściej są przenoszone pojedyncze elektrony, przy czym stopień utlenienia jonów metali ulega zmianie, np. w układzie hemowym:

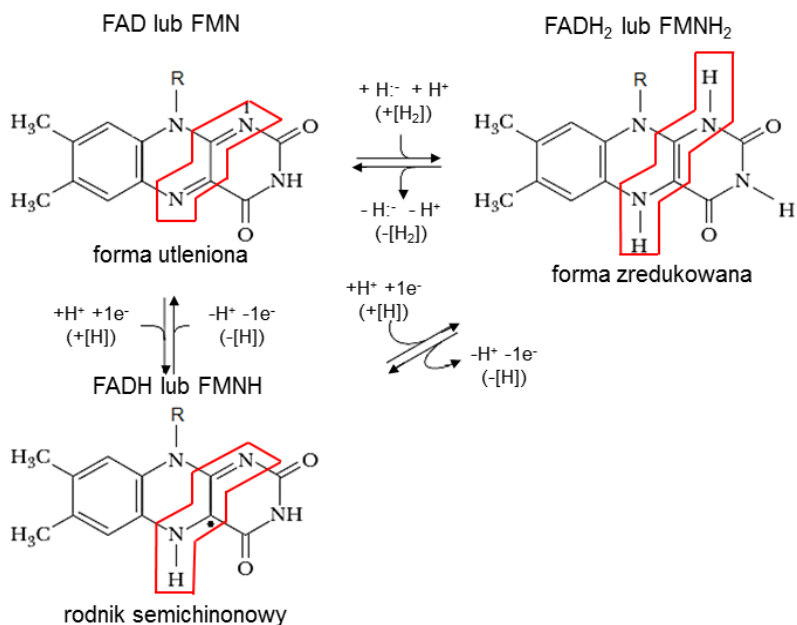


Często również w układach biologicznych można mieć do czynienia z niesparowanymi elektronami na orbitalu

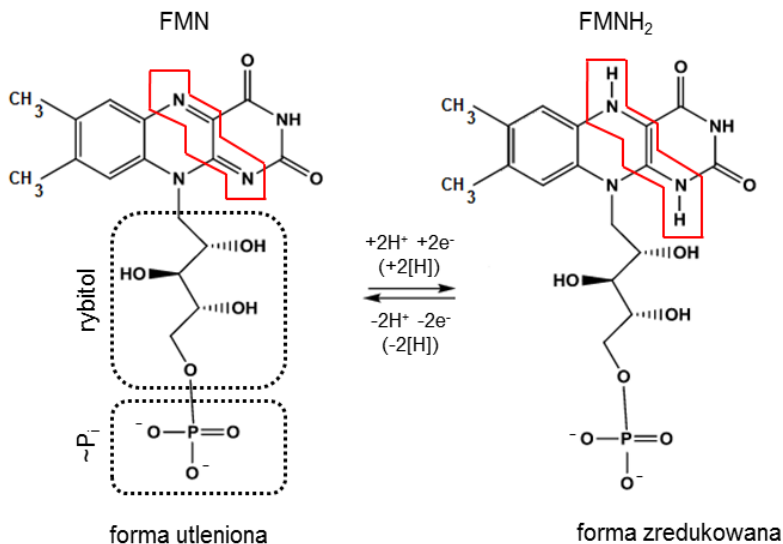
typu d, które są mniej niebezpieczne niż pojedyncze elektrony w atomach niemetalu (wolne rodniki).

Różnorodność układów biochemicznych powoduje mnogość układów redoks, stąd w rozdziale tym przedstawiono jedynie wybrane przykłady.

Przykładem dość popularnego biochemicznego układu redoks są koenzymy flawinowe – mononukleotyd flawinowy (FMN) i dinukleotyd flawinoadeninowy (FAD). Jako aktywne grupy redoks, zawierają flawinę (izoaloksazynę), tj. trójpierścieniowy układ zawierający atomy azotu, które podczas redukcji mogą przyjąć maksymalnie 2 elektrony i 2 H⁺:

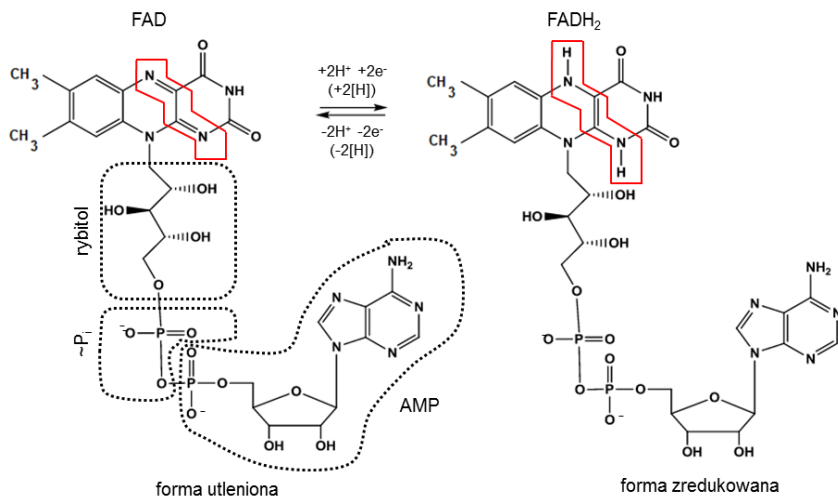


Mononukleotyd flawinowy (FMN), to organiczny związek chemiczny, będący estrem kwasu fosforowego(V) i ryboflawiny; do flawiny przyłączony jest ufosforylowany rybitol (ryboza):



Grupa prostetyczna tego enzymu bierze udział w procesach oksydo-redukcyjnych i może ulegać całkowitej redukcji po przyłączeniu 2 protonów i 2 elektronów.

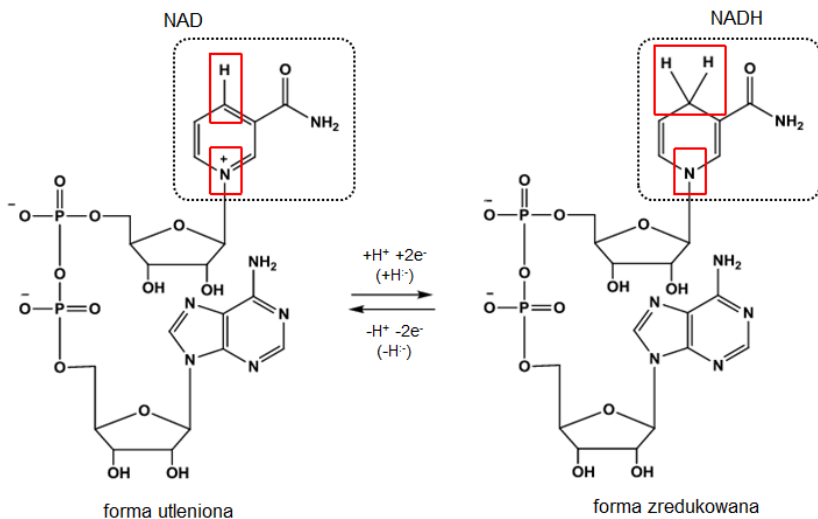
Podobnym przykładem jest dinukleotyd flawino-adeninowy (FAD), który powstaje z FMN przez połączenie AMP i działa na podobnej zasadzie:



Innym przykładem koenzymów są nukleotydy pirydynowe, tworzące układy redoks:

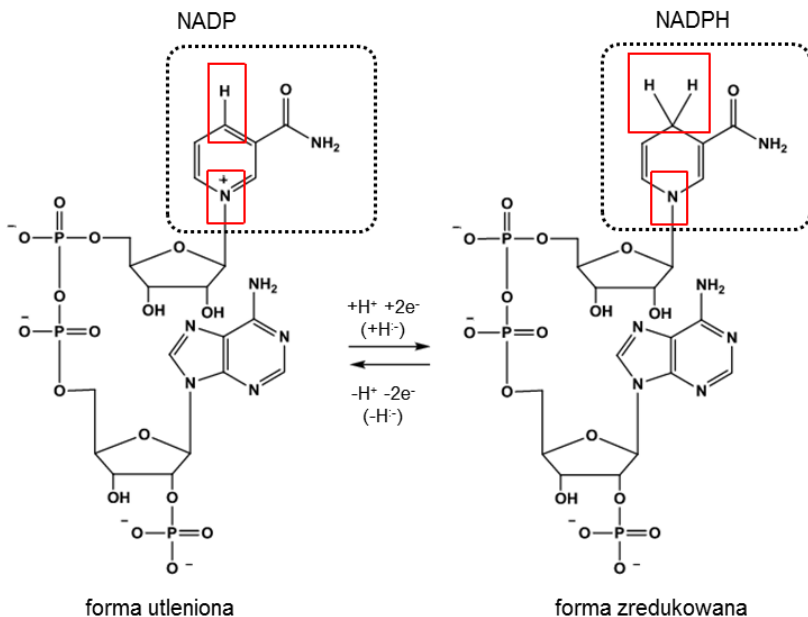
- NAD/NAD⁺
- NADP/NADP⁺

Powyższe układy przenoszą jony wodorkowe (2e^- i 1H^+) i działają zawsze w postaci rozpuszczonej. Poniżej przedstawiono ideę działania układu NAD/NAD⁺

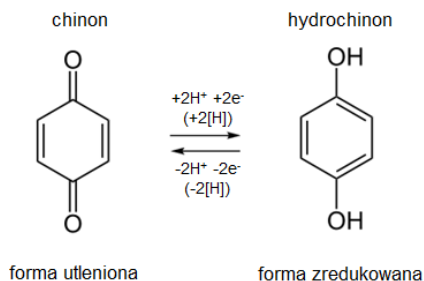


Warto zwrócić uwagę, iż NADH przenosi równoważniki redukcyjne z katabolicznych dróg przemiany materii na łańcuch oddechowy i w ten sposób odgrywa rolę w metabolizmie energetycznym.

Analogicznym przykładem jest NADP, który jest najważniejszym czynnikiem redukującym podczas wielu biosyntezy. Ideę tego układu redoks przedstawiono poniżej:



Bardzo ważnym z biochemicznego punktu widzenia jest również ubichinon (koenzym Q), stanowiący przenośnik równoważników redukcyjnych w łańcuchu oddechowym. Podczas redukcji układ chinonowy przekształca się w aromatyczny układ hydrochinonowy (ubichinol) – jest to więc układ redoks chinon/hydrochinon, w którym uczestniczą $2H^+$ oraz $2e^-$ ($2[H]$), co można schematycznie przedstawić jako:



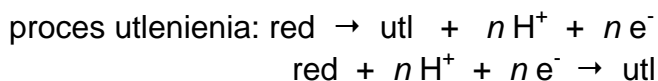
Przedstawione zagadnienia stanowiły ogólny pogląd na problematykę reakcji redoks w układach biologicznych, co może być bardzo przydatne szczególnie na początkowych etapach edukacji biochemicznej. Należy wyraźnie podkreślić, iż przedstawione zagadnienia są jedynie podstawą do dalszej dyskusji na temat procesów redoks w przemianach biochemicznych i są bardzo przydatne przy omawianiu przykładów przedstawionych w dalszych rozdziałach.

5.3. Potencjał biologiczny układów utlenienia-redukcji

Utlenianie biologiczne związków organicznych, stanowiących surowiec energetyczny dla żywej komórki, polega w przeważającej liczbie przypadków na jednoczesnym odrywaniu jonów wodorowych razem z elektronami. Innymi słowy, najczęściej z utlenianego związku oderwany zostaje atom wodoru, „cząsteczka wodoru”, bądź jon wodorowy, a nie same elektrony. Jest to oczywiste z uwagi na fakt, iż układy biologiczne stanowią skomplikowane i złożone maszyny

biochemiczne, w których procesy chemiczne zachodzą w ściśle określony i zdefiniowany sposób.

Ogólnie rzecz ujmując w układach biochemicznych równanie reakcji połówkowej może być przedstawione w sposób umowny:



gdzie:

red – forma zredukowana

utl – forma utleniona

$n \text{H}^+$ – liczba protonów

$n \text{e}^-$ – liczba elektronów

Wynika stąd, że dla dowolnej reakcji połówkowej wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego dla dowolnego początkowego stężenia utleniacza [utl] oraz reduktora [red] w dowolnej temperaturze zależy również od stężenia jonów H^+ . Zależności te można zapisać za pomocą wzoru Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{2,303 \cdot RT}{n \cdot F} \cdot \log \left(\frac{[\text{utl}] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{red}]} \right)$$

Powyższe równanie można przekształcić do postaci bardziej praktycznej:

$$E = E^0 + \frac{2,303 \cdot RT}{n \cdot F} \cdot \log \left(\frac{[\text{utl}] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{red}]} \right) = E^0 + \frac{2,303 \cdot RT}{n \cdot F} \left(\log \left(\frac{[\text{utl}]}{[\text{red}]} \right) + \log([\text{H}^+]^n) \right) =$$

$$= E^0 + \frac{2,303 \cdot RT}{n \cdot F} \left(\log \left(\frac{[\text{utl}]}{[\text{red}]} \right) - n \cdot \text{pH} \right)$$

Wyznaczanie wartości E^0 – biologicznego potencjału standardowego ma podwójne znaczenie. Z jednej strony możliwe jest wyznaczenie wartości potencjałów oksydacyjno-redukcyjnych dla układów biologicznych, które byłyby niemożliwe dla $\text{pH}=0$ wskutek inaktywacji białek enzymatycznych. Z drugiej strony, wartości E^0 mogą być wyznaczone i zastosowane w badaniach utlenienia biologicznego, nawet jeżeli warunki normalne działania układu oksydacyjno-redukcyjnego są niedokładnie znane. Ponadto, eksperymentalne wyznaczenie wartości E^0 dla poszczególnych enzymów, biorących udział w utlenianiu biologicznym, jak również dla substratów, umożliwiło ustalenie mechanizmu przebiegu tego ważnego procesu życiowego oraz pozwoliło na odkrycie dróg, jakimi posuwa się przemiana energii w żywym ustroju. W tabeli 5 przedstawiono wartości liczbowe biologicznych potencjałów standardowych niektórych ważniejszych biochemicznie układów oksydacyjno-redukcyjnych.

Tabela 5. Wartości liczbowe biologicznych potencjałów standardowych niektórych ważniejszych biochemicznie układów oksydacyjno-redukcyjnych (na podstawie Berg, Tymoczko, Stryer, 2009).

Równanie półkowe	E ⁰ [V]
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	0,816
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
Fotosystem P700	0,430
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,421
$\text{Cyt}f(\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cyt}f(\text{Fe}^{2+})$	0,365
$\text{Cyt}a_3(\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cyt}a_3(\text{Fe}^{2+})$	0,350
$\text{Cyt}a(\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cyt}a(\text{Fe}^{2+})$	0,290
$\text{FerCyt Fe-S}(\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{FerCyt Fe-S}(\text{Fe}^{2+})$	0,280
$\text{Cytochrom } c(\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cytochrom } c(\text{Fe}^{2+})$	0,254
$\text{Cytochrom } c_1(\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cytochrom } c_1(\text{Fe}^{2+})$	0,220

$\text{UQH}\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{UQH}_2$	0,190
$\text{UQ} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{UQH}_2$	0,060
$\text{Cyt}b_{\text{H}}(\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cyt}b_{\text{H}}(\text{Fe}^{2+})$	0,050
fumaran + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ bursztynian	0,031
$\text{UQ} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{UQH}\cdot$	0,030
Cytochrom $b_5(\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow$ Cytochrom $b_5(\text{Fe}^{2+})$	0,020
szczawiooctan + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ jabłczan	-0,166
pirogronian + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ mleczan	-0,185
aldehyd octowy + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ etanol	-0,197
$\text{FMN} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{FMNH}_2$	-0,219
$\text{FAD} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{FADH}_2$	-0,219
1,3-bisfosfoglicerynian + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ → aldehyd 3-bisfosfoglicerynianowy	-0,290
$\text{GS-SG} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{GSH}$	-0,230

$\text{NAD}^+ + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NADH} + \text{H}^+$	-0,320
$\text{NADP}^+ + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NADPH} + \text{H}^+$	-0,320
$\alpha\text{-ketoglutaran} + \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{izocytrynian}$	-0,380
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0,421
$\text{bursztynian} + \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \alpha\text{-ketoglutaran}$	-0,670

Źródła literaturowe:

J. Berg, J. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2009, str. 118.

E. Solomon, L. Berg, D. Martin, C. Villee, *Biologia*, Multico, 2000, str. 164.

C. Halkides, *Assigning and using oxidation numbers in biochemistry lecture courses*, Journal of Chemical Education, 2000, 77 (11), str. 1428 – 1432.

J. Koolman, K.-H. Röhm, *Biochemia – ilustrowany przewodnik*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2005, str. 33.

Zasady związane z przypisywaniem stopni utlenienia w związkach organicznych

6

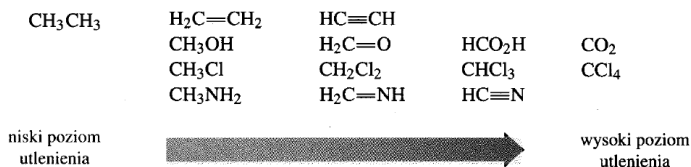
6.1. Ustalanie stopni utlenienia atomów węgla

Ustalanie stopni utlenienia atomów węgla w cząsteczkach związków organicznych stanowi ważne zagadnienie wymagane już na etapie szkoły ponadgimnazjalnej w zakresie rozszerzonym. Niemniej, analizując podręczniki szkolne i akademickiej, zagadnienie to jest zazwyczaj ograniczone do kilku prostych przykładów, do których można zastosować intuicyjnie zasady wymienione wcześniej. W zasadzie literatura polska, zawierająca reguły związane z ustaleniami stopnia utlenienia atomów węgla w związkach organicznych, jest dość uboga¹⁹.

¹⁹ Jedynymi pozycjami znanym przez Autorów są: 1) Ufnalski, W. *Chemia w szkole średniej*, WNT, Warszawa, Polska, 2010; 2) Persona, A. *Chemia w testach; t.1*, WSiP, Warszawa, Polska, 1998; 3) Łuczyński M., Wilamowski J., Góra M., Kozik B., Smoczyński L., *Podstawy chemii organicznej. Teoria i praktyka. Podręcznik akademicki*. UWM, Olsztyn, Polska, 2007 oraz 4) Burewicz A., Gulińska H., *Dydaktyka Chemii*, Wydawnictwo UAM, 2002.

Warto również zwrócić uwagę, że w niektórych źródłach literaturowych czasami w ogóle nie są podawane wartości stopnia utlenienia, wówczas pojęcie reakcji utlenienia-redukcji sprowadza się do poszukiwania różnic w liczbie wiązań, np.:

„Rysunek 10.5 zawiera związki pogrupowane według wzrastającego poziomu utlenienia. Alkany są na najwyższym stopniu utlenienia, gdyż zawierają najwyższą możliwą liczbę wiązań C-H, a CO_2 jest na najniższym stopniu utlenienia, gdyż ma największą liczbę wiązań C-O:”



J. McMurry,
Chemia organiczna, t.2,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005, str. 334.

Stąd Autorzy niniejszej monografii postanowili zebrać wszystkie dostępne w literaturze (zarówno polskiej jak i ogólnoświatowej) reguły przypisywania stopni utlenienia do atomów węgla w związkach organicznych. Zestawienie to ma na celu usystematyzowanie strategii, w konsekwencji umożliwiających ustalenie w poprawny sposób współczynników stechiometrycznych w równa-

niach reakcji utlenienia-redukcji, w których uczestniczą związki organiczne.

W związkach organicznych stopień utlenienia atomów węgla można wyznaczyć, obliczyć, bądź przypisać, bazując na następujących regułach:

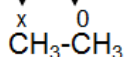
Reguła 1.

Ustalając stopień utlenienia atomu węgla w związku organicznym, należy przyjąć, iż sąsiadujące z nim pozostałe atomy węgla przyjmują (jednorazowo na daną sytuację) stopień utlenienia równy 0 (zero);

Przykład dla reguły 1.:

ten atom węgla posiada stopień utlenienia: -III, ponieważ: $x + 3 \cdot (I) = 0$; $x = -III$

ten atom węgla jednorazowo posiada stopień utlenienia równy: 0



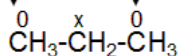
Reguła 2.

Stopień utlenienia „izolowanego” atomu węgla (tzn. takiego atomu węgla, który otaczają inne atomy węgla), posiada stopień utlenienia równy co do wartości sumie stopni utlenienia atomów z nim bezpośrednio połączonych (poza sąsiadującymi atomami węgla), lecz uzyskuje znak przeciwny;

Przykład dla reguły 2.:

ten atom węgla jednorazowo
posiada stopień utlenienia
równy: 0

ten atom węgla jednorazowo
posiada stopień utlenienia
równy: 0



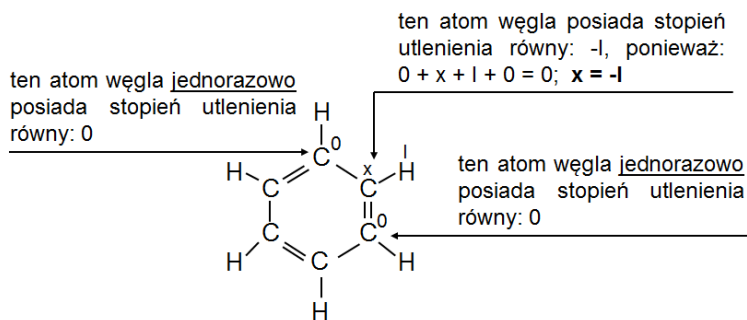
„izolowany” atom węgla posiada
stopień utlenienia: -II, ponieważ:
 $x + 2 \cdot (I) = 0$; $x = -II$

Reguła 3.

W przypadku związków aromatycznych niepodstawionych każdy z atomów węgla przyjmuje stopień utlenienia równy: -I (minus jeden), gdyż w danej chwili (jednorazowo – Reguła 1) sąsiadujące atomy węgla posiadają stopień utlenienia równy 0, a jedynym innym atomem jest atom wodoru, który posiada stopień utlenienia równy I (stąd taki atom węgla pierścienia aromatycznego posiada stopień utlenienia: -I).

Przykład dla reguły 3.:

W cząsteczce benzenu każdy atom węgla posiada stopień utlenienia równy -I (minus jeden);

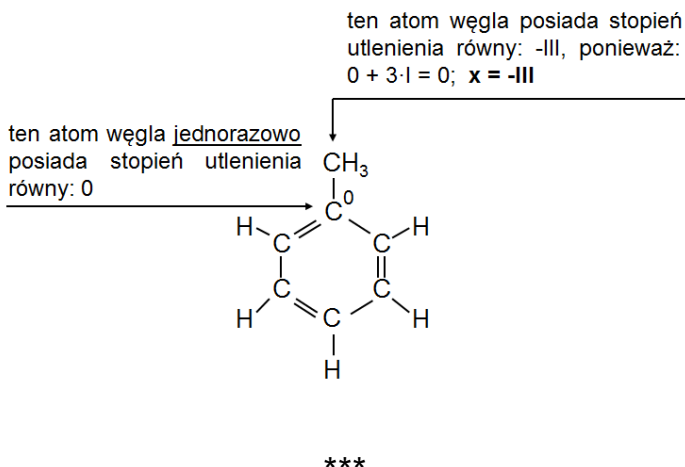


Reguła 4.

W przypadku podstawionych związków aromatycznych każdy z atomów węgla pierścienia aromatycznego, który sąsiaduje z podstawnikiem będącym atomem węgla, przyjmuje stopień utlenienia równy: 0 (w analogii do Reguły 1);

Przykład dla reguły 4.:

W cząsteczce toluenu atom węgla podstawnika metylowego posiada stopień utlenienia równy: -III



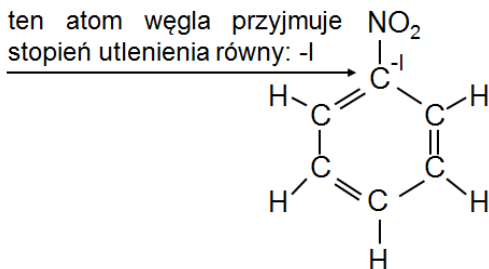
Reguła 5.

W przypadku podstawionych związków aromatycznych, każdy z atomów węgla pierścienia aromatycznego przyjmuje stopień utlenienia równy: -I, (minus jeden), jeśli sąsiaduje z podstawnikiem, który nie jest atomem węgla²⁰ (porównaj regułę 1.);

Przykład dla reguły 5.:

W cząsteczce nitrobenzenu atom węgla pierścienia aromatycznego, związany z atomem azotu, przyjmuje stopień utlenienia równy: -I;

²⁰ Źródło: Głowacki, J., Kulig J., *Reakcje redoks w procesie nauczania chemii*, Chemia w szkole, 2007 (1): 10-16.

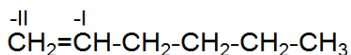


Reguła 6.

W związkach nienasyconych stopień utlenienia atomów węgla, które tworzą wiązanie wielokrotne, może być inny dla każdego z osobna (wynika to z budowy cząsteczki);

Przykład dla reguły 6.:

W heks-1-enie jeden z atomów węgla posiada stopień utlenienia równy: -II, a drugi: -I:

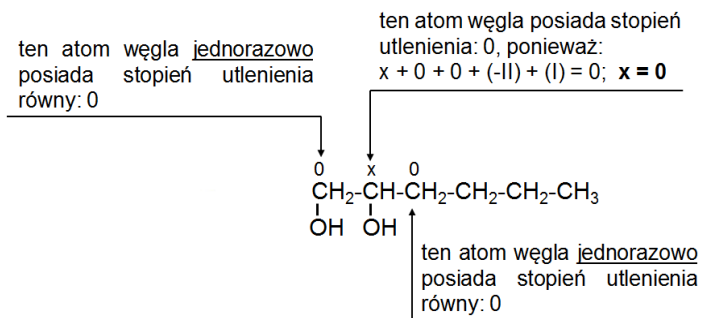


Reguła 7.

Stopień utlenienia atomów węgla w obojętnej cząsteczce związku organicznego może wynosić: 0;

Przykład dla reguły 7.:

W cząsteczce 1,2-dihydrokseyheksanu stopień utlenienia atomu węgla nr 2 posiada stopień utlenienia równy: 0, gdyż sąsiaduje z dwoma atomami węgla (każdy posiadający jednorazowo stopień utlenienia równy: 0), z grupą hydroksylową (która posiada sumaryczny stopień utlenienia równy -I) oraz z atomem wodoru (który posiada stopień utlenienia równy: I) - w efekcie stopień utlenienia tego atomu węgla wynosi: 0, ponieważ:



Reguła 8.

W przypadku aldehydów, stopień utlenienia karbonylowego atomu węgla wynosi zawsze²¹: I;

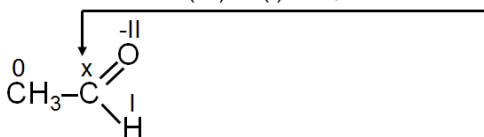
²¹ Z wyjątkiem metanal (aldehydu mrówkowego), gdzie karbonylowy atom węgla posiada stopień utlenienia równy: 0, ponieważ: $I + x + I + (-II) = 0$; $x = 0$.

Przykład dla reguły 8.:

Karbonylowy atom węgla w etanal (aldehid octowy) posiada stopień utlenienia równy: I, ponieważ:

ten atom węgla posiada stopień utlenienia: I, ponieważ:

$$0 + x + (-II) + (I) = 0; \quad x = I$$



Reguła 9.

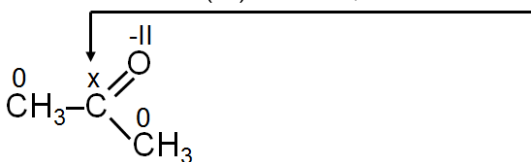
W przypadku ketonów, stopień utlenienia karbonylowego atomu węgla wynosi zawsze: II;

Przykład dla reguły 9.:

Karbonylowy atom węgla w propanonie posiada stopień utlenienia równy: II, ponieważ:

ten atom węgla posiada stopień utlenienia: II, ponieważ:

$$0 + x + (-II) + 0 = 0; \quad x = II$$



Reguła 10.

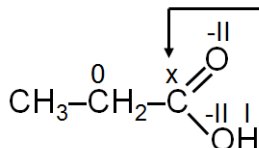
W przypadku kwasów organicznych stopień utlenienia karboksylowego atomu węgla wynosi zawsze²²: III;

Przykład dla reguły 10.:

Karboksylowy atom węgla w kwasie propanowym posiada stopień utlenienia równy: III, ponieważ:

ten atom węgla posiada stopień utlenienia: III, ponieważ:

$$0 + x + (-II) + (-II) + I = 0; \quad x = III$$



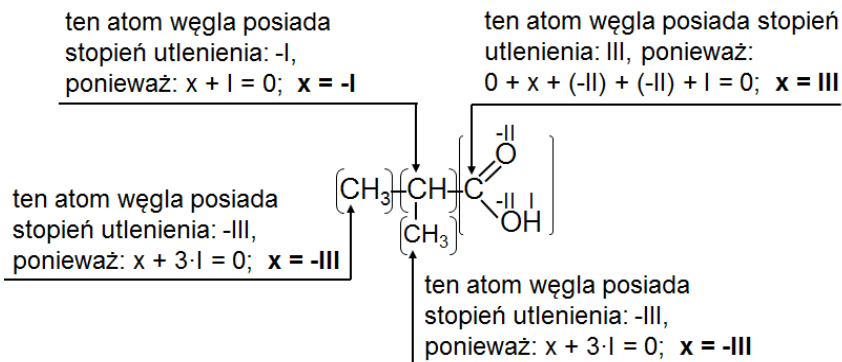
Reguła 11.

Stopień utlenienia atomów węgla w cząsteczkach związków organicznych można również ustalać wykorzystując zasadę, w której cząsteczka traktowana jest jako twór składający się z osobnych fragmentów, z których każdy połączony jest wiązaniem C-C; każdy z fragmentów posiada sumaryczny stopień utlenienia

²² Z wyjątkiem kwasu metanowego (kwasu mrówkowego), gdzie karboksylowy atom węgla posiada stopień utlenienia równy: II, ponieważ: $I + x + I + (-II) + (-II) = 0; \quad x = II$.

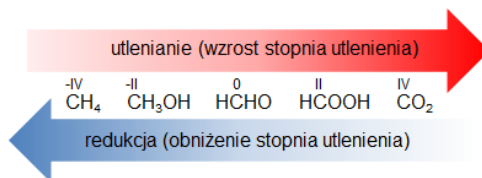
równy: 0 (stopień utlenienia dla każdego atomu węgla i związanych z nich atomów ustala się osobno)²³;

Przykład dla reguły 11.:

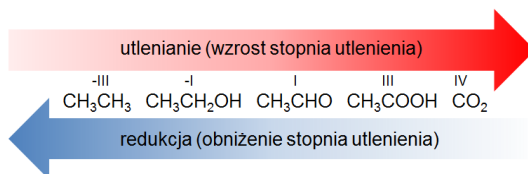


Jako podsumowanie możliwych wartości stopnia utlenienia atomów węgla grup funkcyjnych w związkach organicznych w odniesieniu do procesu utlenienia i redukcji mogą posłużyć rysunki 1. oraz 2.

²³ Źródło: Lautenschlager, K. H., Schroter, W., Wanninger, A., *Nowoczesne kompendium chemii*, Wydawnictwo Naukowe PWN 2007, str. 156.



Rysunek 1. Wartości stopni utlenienia atomów węgla grup funkcyjnych dla związków organicznych, posiadających tylko jeden atom węgla.



Rysunek 2. Wartości stopni utlenienia atomów węgla grup funkcyjnych dla związków organicznych, w których atom węgla grupy funkcyjnej połączony jest z atomem węgla podstawnika.

Warto również zwrócić uwagę na fakt, iż w zależności od zastosowanej reguły można uzyskać różne wartości stopnia utlenienia atomu węgla w danych związkach organicznych. Podsumowanie możliwych wartości stopnia utlenienia atomów węgla w różnych związkach organicznych przedstawiono w tabeli 6.

Oprócz tabeli 6. warto również zwrócić uwagę na schemat graficzny przedstawiający ścieżki zmian stopni utlenienia atomów węgla w grupach funkcyjnych w odniesieniu do przemian chemicznych, jakim mogą ulegać – rysunek 3.

Tabela 6. Podsumowanie możliwych wartości stopnia utlenienia atomów węgla w różnych związkach organicznych (tabela autorska – opracowanie własne).

stopień utlenienia	-IV	-III	-II	-I	0	I	II	III	IV
wzór (nazwa)	CH ₄ (metan)	-CH ₃ (grupa metylowa)	-CH ₂ - (grupa metylenowa) =CH ₂ (grupa metylideno- wa) CH ₃ -X (halogenki alkilowe) CH ₃ -OH (metanol)	-CH= (*) -CH ₂ - (*) -CH ₂ -OH (alkohole I°) -CH ₂ -X (halogenki alkilowe I°) -CH (**) H-C≡ (grupa metinowa)	-C- (**) C= (**) -CH-X (halogenki alkilowe II°) -CH-OH (alkohole II°) H C=O (metanal) -CH≡ (alkiny wewnętrzne)	-C-X (halogenki alkilowe III°) -C-OH (alkohole III°) H C=O (aldehydy)	C=O (ketony) H C=O HO- (kwas mrówkowy) H C=O Cl- (chlorek kwasu mrówko- wego) H C=O RO- (metanian R) H C=O H ₂ N- (formamid)	HO-C=O (kwas karboksylowy) Cl-C=O (chlorek kwasowy) RO-C=O (estry) H ₂ N-C=O (amidy)	CO ₂

*nie ma nazwy bez dokładnego określenia atomów przy atomie węgla, **brak zdefiniowanej nazwy

6.2. Ustalanie stopni utlenienia atomów azotu

Ustalanie stopni utlenienia atomów azotu w cząsteczkach związków organicznych stanowi bardzo często problematyczne zagadnienie, które zazwyczaj na etapie szkoły ponadgimnazjalnej jest pomijane, a na etapie studiów marginalizowane. Przedstawione zjawiska wynikają zwykle z faktu, iż często w szkołach ponadgimnazjalnych równania reakcji utlenienia-redukcji, w których uczestniczą związki organiczne, zawierające atomy azotu, są uznawane za zbyt trudne dla uczniów. Z kolei, na zajęciach z chemii organicznej, na studiach wyższych, zazwyczaj temat ten nie jest podejmowany, z uwagi na przekonanie o małym znaczeniu pojęcia stopnia utlenienia w mechanizmach reakcji organicznych. W efekcie często zdarza się, iż absolwent studiów chemicznych nie potrafi rozwiązać tego typu problemów, które należy zaliczyć w odczuciu Autorów jako zagadnienia elementarne w zakresie wykształcenia chemicznego.

W literaturze polskiej trudno szukać przykładów lub reguł związanych z przypisywaniem stopnia utlenienia atomów azotu w związkach organicznych. Zazwyczaj zagadnienia tego typu (jeśli w ogóle występują) stanowią bardzo mocno ograniczone informacje i zwykle są w postaci wzmianek lub kilku podejść, umożliwiających „obejście” rozważanego problemu²⁴.

²⁴Jedynymi pozycjami znanym przez Autorów są: 1) Persona, A. *Chemia w testach; t.1*, WSiP, Warszawa, Polska, 1998; 2) Gierczyk, B. *Obliczenia stechiometryczne, bilansowanie równań reakcji redoks – materiały pomocnicze do zajęć wspomagających UAM*; oraz 3) Głowacki, J., Kulig J., *Reakcje redoks w procesie nauczania chemii*, *Chemia w szkole*, 2007 (1): 10-16.

Zagadnienie poprawnego przypisywania stopni utlenienia atomom azotu w związkach organicznych, a tym samym uzgadnianie współczynników stechiometrycznych w równaniach utleniania-redukcji dla związków zawierających atomy azotu, stanowi dla Autorów monografii szczególne zagadnienie, które od lat inspirowało do napisania niniejszej pracy. Owocem zaangażowania w ten temat była publikacja w renomowanym czasopiśmie dydaktycznym - *Journal of Chemical Education*:

K. Jurowski, M. Krzeczowska, A. Jurowska,
Approaches To Determining the Oxidation State of Nitrogen and Carbon Atoms in Organic Compounds for High School Students, *Journal of Chemical Education*, 2015, (DOI: 10.1021/ed500645v).

Przed przedstawieniem odpowiednich reguł związanych z ustalaniem stopni utlenienia atomów azotu w związkach organicznych, Autorzy chcą zwrócić uwagę Czytelnika na fakt, iż niektóre z przytoczonych strategii mogą budzić kontrowersje. Część z przedstawionych reguł jest stosowana w praktyce szkolnej i akademickiej. Należy wyraźnie nadmienić, iż część z przedstawionych reguł jest oryginalnym podejściem i stanowi w odczuciu Autorów duży wkład w rozwój dydaktyki chemii, które z jednej strony może być przyjęte jako ciekawe rozwiązanie, z drugiej strony może również stanowić podejście nieakceptowalne.

Należy również zauważyć, iż poszczególne reguły mogą prowadzić do ustalenia różnych wartości stopnia utlenienia atomów azotu w tych samych związkach organicznych, jednakże cel główny – ustalenie współczynników stechiometrycznych w równaniu reakcji chemicznej - zostaje zawsze osiągnięty. Jest to przykład strategii, które działają w różny sposób, ale pozwalają na osiągnięcie takiego samego celu.

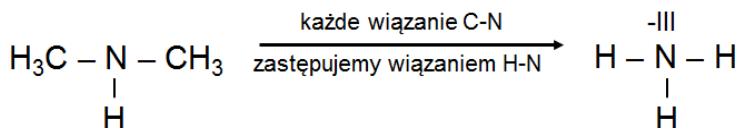
W związkach organicznych stopień utlenienia atomów azotu można wyznaczyć, obliczyć, bądź przypisać, bazując na następujących regułach:

Reguła 1.

Stopień utlenienia atomu azotu w związkach organicznych można wyznaczać poprzez zastąpienie każdego wiązania C-N przez wiązaniem H-N^{25, 26}

Przykład dla reguły 1.:

Stopień utlenienia atomu azotu w dimetyloaminie wynosi: - III, ponieważ:



²⁵ Konsekwencją tego rozwiązania jest fakt, iż stopień utlenienia atomu azotu przyjmuje wartości takie, jak dla związków nieorganicznych.

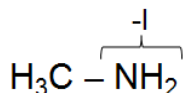
²⁶ Jest to Autorska metoda nazwana „trikiem stopnia utlenienia atomu azotu” (ang. Nitrogen Oxidation State trick / „NOS trick”).

Reguła 2.

W celu uzgodnienia współczynników stechiometrycznych w równaniach utlenienia-redukcji, w których uczestniczą związki organiczne, zawierające atomy azotu, można przyjąć, iż grupa funkcyjna, zawierająca atom azotu, przyjmuje stopień utlenienia równy: -1;

Przykład dla reguły 2.:

W metyloaminie, grupa aminowa przyjmuje sumaryczny stopień utlenienia równy: -1, ponieważ:



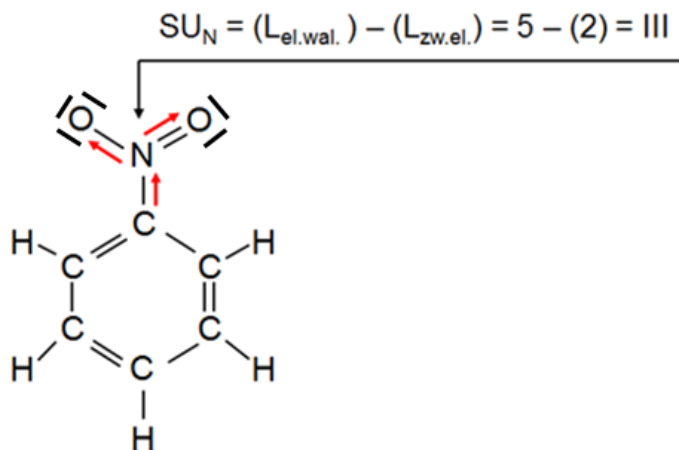
Warto zwrócić uwagę, iż ta reguła umożliwia ominięcie problemu przypisywania stopni utlenienia atomom azotu w związkach organicznych.

Reguła 3.

W celu wyznaczenia stopnia utlenienia (SU) atomu azotu dla związku organicznego, należy najpierw narysować jego wzór Lewisa, a następnie obliczyć stopień utlenienia jako różnicę między liczbą elektronów walencyjnych ($L_{\text{el.wal.}}$) a liczbą wiążących elektronów ($L_{\text{zw.el.}}$), tzn. $\text{SU} = (L_{\text{el.wal.}}) - (L_{\text{zw.el.}})$;

Przykład dla reguły 3.:

Stopień utlenienia atomu azotu w nitrobenzenie²⁷ wynosi III, ponieważ:



Warto zwrócić uwagę, iż regułę tą można zastosować do wyznaczania stopnia utlenienia dla dowolnego atomu danego pierwiastka w związku organicznym.

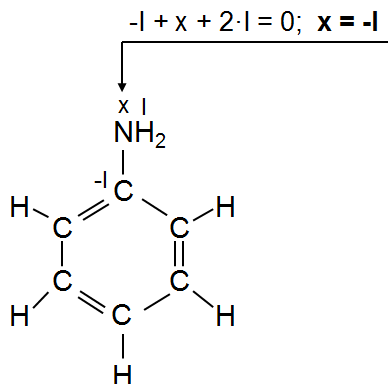
Reguła 4

W celu obliczenia stopnia utlenienia atomu azotu, związanego z atomem węgla pierścienia aromatycznego, można posłużyć się regułą 5. dla wyznaczania stopnia utlenienia atomów węgla w związkach organicznych;

²⁷ We wzorze tym uwzględniono strzałki ukazujące kierunek przesunięcia elektronów (grot strzałki wskazuje bardziej elektroujemny atom). W tym przypadku atom azotu posiada pięć elektronów walencyjnych (15. grupa), z kolei liczba związanych elektronów wynosi 2 (reszta przekazana jest atomom tlenu, co wskazuje grot strzałki).

Przykład dla reguły 4:

Stopień utlenienia atomu azotu w anilinie wynosi: -1 , ponieważ:



Jak wynika z przedstawionych reguł, stopień utlenienia atomów azotu w związkach organicznych można wyznaczyć na cztery różne sposoby. W celu podsumowania możliwych wartości stopnia utlenienia atomów azotu w różnych związkach organicznych, w tabeli 7. przedstawiono przykłady różnych związków organicznych. Należy wyraźnie zaznaczyć, iż przedstawione wartości stopni utlenienia obliczono w oparciu o różne reguły.

Tabela 7. Podsumowanie możliwych wartości stopnia utlenienia atomów azotu w różnych związkach organicznych (tabela autorska – opracowanie własne).

stopień utlenienia	-III	-II	-I	0	I	III
wzór (nazwa)	R_3N (aminy) R_4N^+ (kation soli amoniowych) $C=N-R$ (iminy) $C\equiv N$ (nitryle)	R_2N-NR_2 (hydrazyny) $C=N-NR_2$ (hydrazony)	$RN=NR$ (zw. azowe) R_2NOH (hydroksyloaminy) R_3NO (tlenki amin)	$R_2N_2^+$ (zw. diazoniowe)	$R-N=O$ (zw. nitrozowe)	$R-N=O$ (zw. nitrowe) $RO-N=O$ (estry zw. nitrowych)

Skróty: zw. – związki (np. zw. nitrowe – związki nitrowe).

6.3. Ustalanie stopni utlenienia atomów tlenu

Ustalanie stopni utlenienia atomów tlenu w cząsteczkach związków organicznych nie stanowi bardzo często zagadnienia omawianego w szkole, czy na studiach. Zazwyczaj na etapie szkoły ponadgimnazjalnej zagadnienie to jest przemilczane, z kolei na studiach wyższych często jest pomijane z uwagi na zbyt małe znaczenie w rozpatrywaniu mechanizmów reakcji organicznych.

Przedstawione fakty wynikają z niedostrzegania wagi poruszanego problemu, gdyż zwykle przyjmuje się, iż stopień utlenienia atomu tlenu w większości przypadków (poza wyjątkami) wynosi: -II. Tego typu założenie jest oczywiście uzasadnione i możliwe do zastosowania w związkach nieorganicznych, jak i również organicznych, ale do wybranych grup związków. Przypisanie stopnia utlenienia równego: -II dla atomu tlenu zwykle nie budzi wątpliwości dla związków, w których atom tlenu nie tworzy połączeń mostkowych, np.: alkohole, aldehydy, ketony, związki nitrowe, kwasy organiczne, amidy. Co jednak się stanie gdy rozpatrywane będą związki takie jak etery bądź estry? Dla najprostszego eteru – eteru dimetylowego można założyć, iż stopień utlenienia atomu tlenu wynosi: -II, jakie wówczas stopnie utlenienia posiadają atomy węgla? Tego typu dylematy skłoniły Autorów monografii do zestawienia niezbędnych reguł ustalania stopni utlenienia atomów tlenu w związkach organicznych.

W związkach organicznych stopień utlenienia atomów tlenu można wyznaczyć, obliczyć, bądź przypisać, bazując na następujących regułach:

Reguła 1.

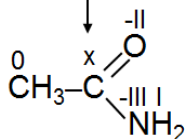
Atom tlenu w związkach organicznych takich jak: alkohole, aldehydy, ketony, związki nitrowe, kwasy karboksylowe, amidy przyjmuje stopień utlenienia równy: -II;

Przykład dla reguły 1:

Stopień utlenienia atomu tlenu w acetamidzie wynosi: -II, stąd możliwe jest wyliczenie stopnia utlenienia atomu węgla karbonylowego, który wynosi: III, ponieważ:

ten atom węgla posiada stopień utlenienia: III, ponieważ:

$$0 + x + (-II) + (-III) + 2 \cdot I = 0; \quad \mathbf{x = III}$$

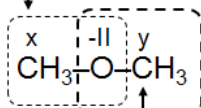


Reguła 2.

Stopień utlenienia atomu tlenu o charakterze eterowym lub estrowym wynosi: -II, jednakże należy założyć, iż rozkłada się on równomiernie na oba związane z nim atomy węgla;

Przykład I. dla reguły 2:

ten atom węgla posiada
stopień utlenienia: -II, ponieważ:
 $(-II)/2 + x + 3 \cdot I = 0$; $x = -II$



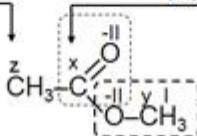
ten atom węgla posiada
stopień utlenienia: -II, ponieważ:
 $(-II)/2 + y + 3 \cdot I = 0$; $y = -II$

Przykład II. dla reguły 2:

Dla etanianu metylu (octanu metylu):

ten atom węgla posiada stopień
utlenienia: -III, ponieważ:
 $0 + z + 3 \cdot I = 0$; $z = -III$

ten atom węgla posiada stopień
utlenienia: -III, ponieważ:
 $0 + x + (-II) + (-II)/2 = 0$; $x = -III$



ten atom węgla posiada stopień
utlenienia: -II, ponieważ:
 $(-II)/2 + y + 3 \cdot I = 0$; $y = -II$

6.4. Ustalanie stopni utlenienia atomów fosforu

Typowe stopnie utlenienia atomu fosforu to: -III, III oraz V. Z uwagi na to, że atom fosforu leży w tej samej grupie układu okresowego, co atom azotu (15.), jego stopień utlenienia wyznacza się w podobny sposób (choć niektóre reguły nie są możliwe do zastosowania). Należy również zwrócić uwagę na fakt, iż atom fosforu posiada pięć nieobsadzonych orbitali typu 2d, które mogą być użyte do utworzenia wiązań p-d podobnych w kształcie do wiązań p-p (π).

Część jednak związków organicznych, zawierających atom fosforu, jest mniej lub bardziej znana na etapie szkoły ponadgimnazjalnej, stąd tym bardziej dla Autorów niniejszej monografii było istotne umieszczenie informacji na ten temat. W odczuciu Autorów zagadnienie to stanowi przykład zagadnień „pomostowych” – między etapem szkoły ponadgimnazjalnej a etapem studiów wyższych.

Jaki sens ma przypisywanie bowiem stopni utlenienia atomom fosforu w związkach organicznych? Na pierwszy rzut oka jest to w zasadzie niepotrzebna operacja. Co jednak w przypadku rozważania reakcji biochemicznych zachodzących w ustroju? Odpowiedź na to pytanie jest wystarczającym argumentem za tym, by podjąć się tego tematu, bowiem koncepcja przemian biochemicznych jest bardzo związana z reakcjami utlenienia-redukcji, w których uczestniczą związki posiadające w swojej budowie atomy fosforu np. ATP.

Ponadto w chemii organicznej jest wiele związków chemicznych, zawierających atom fosforu. Mianem

związki fosforoorganiczne, określa się organiczne związki chemiczne, zawierające wiązanie węgiel-fosfor, np. fosfoniany lub fosfiny. Do związków tych zalicza się również związki takie jak organofosforany(V), pomimo że estry kwasów fosforowych(V) nie zawierają wiązania P-C. Tego typu braki w rozumieniu wynikają z faktu, że definicja związku fosforoorganicznego nie została w zasadzie określona bardzo precyzyjnie.

Należy również zauważyć, iż poszczególne reguły mogą prowadzić do ustalenia różnych wartości stopnia utlenienia atomów fosforu w tych samych związkach organicznych, ale ustalenie współczynników stechiometrycznych w równaniu reakcji chemicznej zostanie zawsze osiągnięte. Jest to przykład strategii, które działają w różny sposób, ale pozwalają na osiągnięcie takiego samego celu – podobnie jak to miało miejsce zarówno w przypadku reguł dla atomów węgla oraz atomów azotu. Stąd uzasadnione jest znalezienie w literaturze sprzecznych informacji na temat przypisania stopni utlenienia atomów fosforu w związkach organicznych.

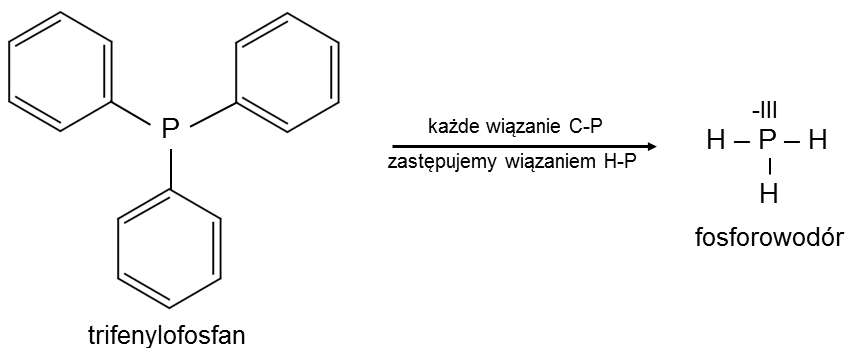
W związkach organicznych stopień utlenienia atomów fosforu można wyznaczyć, obliczyć, bądź przypisać, bazując na następujących regułach:

Reguła 1.

Stopień utlenienia atomu fosforu w związkach organicznych można wyznaczać poprzez zastąpienie każdego wiązania C-P poprzez wiązanie H-P²⁸;

Przykład dla reguły 1:

Stopień utlenienia atomu fosforu w tryfenylofosfanie wynosi: -III, ponieważ:



Warto zwrócić uwagę, iż jest to reguła analogiczna to przedstawionej już wcześniej reguły 1. dla atomów azotu. Wynika z niej również, że stopień utlenienia atomów fosforu jest taki jaki byłby w odpowiednich związkach nieorganicznych.

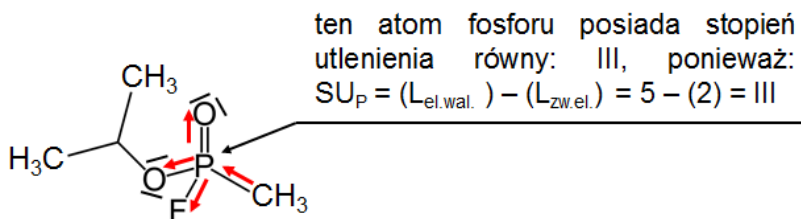
²⁸ Jest to Autorska metoda nazwana „trikiem stopnia utlenienia atomu fosforu” (ang. Phosphorous Oxidation State trick / „POS trick”).

Reguła 2.

W celu wyznaczenia stopnia utlenienia (SU) atomu fosforu²⁹ dla związku organicznego, należy najpierw narysować jego wzór Lewisa, a następnie obliczyć stopień utlenienia jako różnicę między liczbą elektronów walencyjnych ($L_{el.wal.}$) a liczbą wiążących elektronów ($L_{zw.el.}$) tzn. $SU = (L_{el.wal.}) - (L_{zw.el.})$;

Przykład dla reguły 2:

Stopień utlenienia atomu fosforu w sarinie^{30,31} wynosi III, ponieważ:



²⁹ Strategię tą można zastosować do wyznaczania stopnia utlenienia dla dowolnego atomu w związku organicznym.

³⁰ We wzorze tym uwzględniono strzałki ukazujące kierunek przesunięcia (pary) elektronów (grot strzałki wskazuje bardziej elektroujemny atom). W tym przypadku atom fosforu posiada pięć elektronów walencyjnych (15. grupa), z kolei liczba związanych elektronów wynosi 2 (reszta przekazana jest atomom tlenu, co wskazuje grot strzałki).

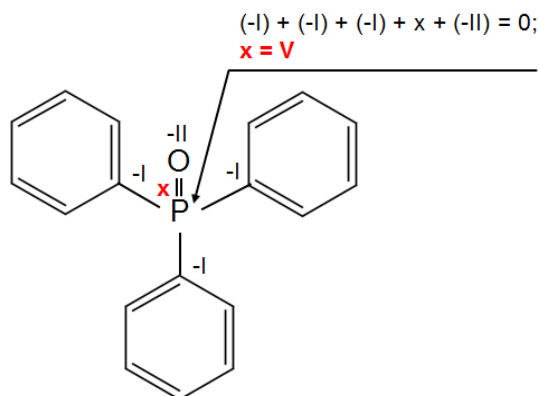
³¹ silnie toksyczny fosforoorganiczny związek chemiczny z grupy fosfonianów, stosowany jako bojowy środek trujący, zaliczany do grupy środków paralityczno-drgawkowych.

Reguła 3.

W celu obliczenia stopnia utlenienia atomu fosforu, związanego z atomem węgla pierścienia aromatycznego, można posłużyć się regułą 5. dla wyznaczania stopnia utlenienia atomów węgla w związkach organicznych;

Przykład dla reguły 3:

Biorąc pod uwagę regułę 5. dla wyznaczania stopni utlenienia atomów węgla, można obliczyć, że stopień utlenienia atomu fosforu w tlenku trifenylfosfanu wynosi: V, ponieważ:



W celu podsumowania możliwych wartości stopnia utlenienia atomów fosforu w różnych związkach organicznych, w tabeli 8. przedstawiono przykłady różnych związków organicznych wraz z wartością stopnia utlenienia atomu fosforu.

Tabela 8. Podsumowanie możliwych wartości stopnia utlenienia atomów fosforu w różnych związkach organicznych (tabela autorska – opracowanie własne).

stopień utlenienia	-III	-I	I	III	V
wzór (nazwa)	R_3P (fosfiny III°) $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\overset{+}{\text{P}}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$ (kationy fosfoniowe)	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ (tlenki fosfiny)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$ (kwasy fosfinowe)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ (kwasy fosfonowe) $\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{RO}-\text{P} \\ \\ \text{OR} \end{array}$ (fosforyny)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RO}-\text{P}-\text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array}$ (estry kwasu fosforowego(V))

6.5. Ustalanie stopni utlenienia atomów siarki

Ustalanie stopni utlenienia atomów siarki w cząsteczkach związków organicznych jest bardzo ważne, ponieważ pierwiastek ten tworzy wiele różnorodnych związków organicznych: tiole, sulfidy, tioestry i inne. Ponadto siarka pełni ogromną rolę w wielu procesach utleniania-redukcji szczególnie w procesach biologicznych (np. trwała ondulacja włosów związana jest z pękaniem i tworzeniem mostków disiarczkowych w cystynie³²).

W zasadzie, oprócz przypadku procesów związanych z ondulacją włosów, zagadnienia związane ze stopniem utlenienia atomów siarki w związkach organicznych nie są podejmowane zarówno na poziomie szkolnym, jak i akademickim.

Typowe stopnie utlenienia atomu siarki to: -II oraz II, ale może również przyjmować inne, np. -I (disulfidy), 0 (tlenki sulfonowe), II (sulfany), IV (kwasy sulfonowe) oraz VI (estry sulfonowe). Z uwagi na to, że atom siarki leży w tej samej grupie układu okresowego, co atom tlenu (16.), jego stopień utlenienia wyznacza się w podobny sposób. Należy zwrócić uwagę również na fakt, iż atom siarki posiada pięć nieobsadzonych orbitali typu 3d, które mogą być użyte do utworzenia wiązań p-d podobnych w kształcie do wiązań p-p (π).

³² Należy zwrócić uwagę między „cysteina” a „cystyna” – cysteina to aminokwas, z kolei cystyna to dimer zaliczany do aminokwasów, który powstaje przez połączenie dwóch cząsteczek cysteiny za pomocą mostku disiarczkowego.

W związkach organicznych stopień utlenienia atomów siarki można wyznaczyć, obliczyć, bądź przypisać, bazując na następujących regułach:

Reguła 1.

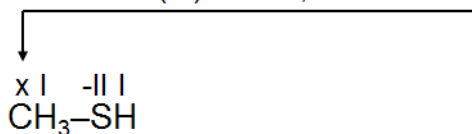
Atom siarki w związkach organicznych takich jak: tiole, sulfidy przyjmuje stopień utlenienia równy: -II;

Przykład dla reguły 1:

Stopień utlenienia atomu siarki w metanotiole wynosi: -II, stąd możliwe jest wyliczenie stopnia utlenienia atomu węgla, który wynosi: -II;

ten atom węgla posiada stopień utlenienia: -II, ponieważ:

$$3 \cdot I + x + (-II) + I = 0; \quad x = -II$$

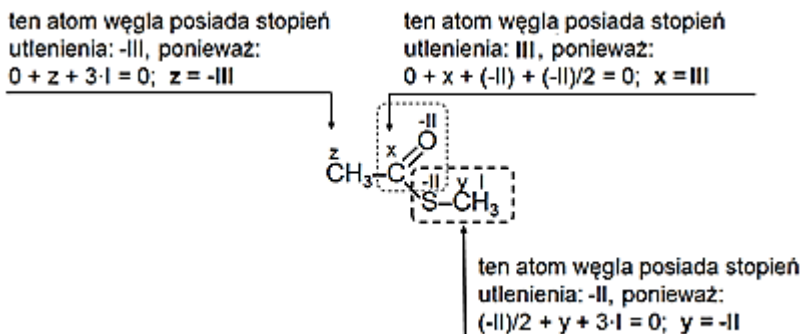


Reguła 2.

Stopień utlenienia atomu siarki o charakterze tioeterowym lub tioestrowym wynosi: -II, jednakże należy założyć, iż rozkłada się on równomiernie na oba związane z nim atomy węgla

Przykład dla reguły 2:

W tioetanianu metylu (tiooctanu metylu) atom siarki posiada stopień utlenienia: -II, co niesie za sobą następujące konsekwencje dla stopni utlenienia atomów węgla:



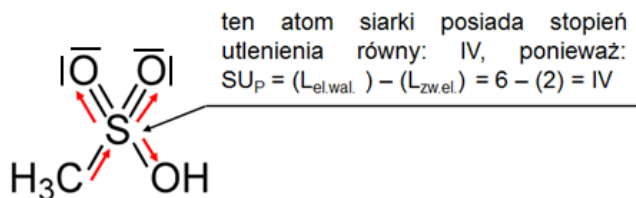
Reguła 3.

W celu wyznaczenia stopnia utlenienia (SU) atomu siarki³³ dla związku organicznego, należy najpierw narysować jego wzór Lewisa, a następnie obliczyć stopień utlenienia jako różnicę między liczbą elektronów walencyjnych ($L_{el.wal.}$) a liczbą związanych elektronów ($L_{zw.el.}$) tzn. $SU = (L_{el.wal.}) - (L_{zw.el.})$;

³³ Strategię tą można zastosować do wyznaczania stopnia utlenienia dla dowolnego atomu w związku organicznym.

Przykład dla reguły 3:

Stopień utlenienia atomu siarki w kwasie metanosulfonowym³⁴ wynosi IV, ponieważ:



Jak widać z przedstawionych przykładów stopień utlenienia atomów siarki może posiadać różne wartości. Oprócz wymienionych związków można znaleźć wiele innych związków organicznych, zawierających atom siarki, które posiadają stopień utlenienia w zakresie: -II, -I, 0, II, IV oraz VI.

W celu podsumowania możliwych wartości stopnia utlenienia atomów siarki w różnych związkach organicznych, w tabeli 9. przedstawiono przykłady różnych związków organicznych.

³⁴ We wzorze tym uwzględniono strzałki ukazujące kierunek przesunięcia (pary) elektronów (grot strzałki wskazuje bardziej elektroujemny atom). W tym przypadku atom siarki posiada sześć elektronów walencyjnych (16. grupa), z kolei liczba związanych elektronów wynosi 2 (reszta przekazana jest atomom tlenu, co wskazuje grot strzałki).

Tabela 9. Podsumowanie możliwych wartości stopnia utlenienia atomów siarki w różnych związkach organicznych (tabela autorska – opracowanie własne).

stopień utlenienia	-II	-I	0	II	IV	VI
wzór (nazwa)	R-S-H (tiole) R-S-R (sulfidy) $\text{R}-\overset{+}{\text{S}}-\text{R}$ R (jony sulfoniowe)	R-S-S-R (disulfidy)	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}$ (tlenki sulfonowe) R-S-OH (kwasy sulfenowe)	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}$ O (sulfony) $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$ (kwasy sulfinowe)	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$ O (kwasy sulfonowe) $\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OR}$ (estry kwasu siarkowego(IV))	$\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OR}$ O (estry kwasu siarkowego(VI))

Źródła literaturowe:

K. Jurowski, M. Krzeczowska, A. Jurowska, *Approaches To Determining the Oxidation State of Nitrogen and Carbon Atoms in Organic Compounds for High School Students*, Journal of Chemical Education, 2015, (DOI: 10.1021/ed500645v).

W. Ufnalski, *Chemia w szkole średniej*, WNT, Warszawa, Polska, 2010, str. 217 – 220.

Persona, A. *Chemia w testach; t.1.*, WSiP, Warszawa, Polska, 1998, str. 137 i 143 - 145.

Burewicz A., Gulińska H., *Dydaktyka Chemii*, Wydawnictwo UAM, 2002, str. 580 – 585.

Łuczyński M., Wilamowski J., Góra M., Kozik B., Smoczyński L., *Podstawy chemii organicznej. Teoria i praktyka. Podręcznik akademicki*. UWM, Olsztyn, Polska, 2007, str. 230 – 232.

J. Głowacki, J. Kulig, *Reakcje redoks w procesie nauczania chemii*, Chemia w szkole, 2007, 266, str. 10 – 16.

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger, *Nowoczesne kompendium chemii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 156 - 158.

C. Halkides, *Assigning and using oxidation numbers in biochemistry lecture courses*, Journal of Chemical Education, 2000, 77 (11), str. 1428 – 1432.

A. Wolf, *Oxidation numbers and their limitations*, Journal of Chemical Education, 1988, 65 (1), str. 45 – 46.

T. Silverstein, *Oxidation and reduction: Too Many Definitions?*, Journal of Chemical Education, 2011, 88 (3), str. 279 – 281.

R. Nelson, *Redox challenges*, Journal of Chemical Education, 1997, 74 (11), str. 1256 – 1257.

A. Menzek, *A new approach to understanding oxidation-reduction of compounds in organic chemistry*, Journal of Chemical Education, 2002, 79 (6), str. 700.

V. Gupta, H. Ganegoda, M. Engelhard, J. Terry, M. Linford, *Assigning Oxidation States to Organic Compounds via Predictions from X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Discussion of Approaches and Recommended Improvements*, Journal of Chemical Education, 2013, 91(2), str. 232 - 238.

C. VanderWerf, *Balancing oxidation-reduction equations in organic chemistry*, Journal of Chemical Education, 1945, 22 (5), str. 218 - 220.

H. Looock, *Expanded Definition of the Oxidation State*, Journal of Chemical Education, 1945, 88 (3), str. 282 - 283.

L. Ferguson, *Balancing equations for organic oxidation-reduction reactions*, Journal of Chemical Education, 1945, 88 (3), str. 550 - 554.

G. Calzaferri, *Oxidation numbers*, Journal of Chemical Education, 1999, 76 (3), str. 362 - 363.

J. Kauffman, *Simple method for determination of oxidation numbers of atoms in compounds*, Journal of Chemical Education, 1986, 63 (6), str. 474 - 475.

B. Sket, S. A. Glazar, *Using Concept Maps in Teaching Organic Chemical Reactions*, Acta Chim. Slov., 2005, 52, str. 471 – 477.

Reakcje synproporcjonowania związków organicznych

7

7.1. Czym są reakcje synproporcjonowania?

Reakcje synproporcjonowania (komproporcjonowania) stanowią interesujący przypadek reakcji utlenienia-redukcji. Zwykle jednak sens tego typu reakcji nie jest do końca rozumiany poprawnie. Poniżej przedstawiono różne definicje tego typu reakcji, jakie można znaleźć w literaturze:

„reakcja synproporcjonowania jest kolejnym przykładem reakcji utlenienia–redukcji, w której atomy tego samego pierwiastka z dwóch różnych stopni utlenienia przechodzą na jeden wspólny”.

M. Krzeczowska,
Chemia – system mądrego szukania,
Park, 2005, str. 15.

„Reakcją odwrotną do dysproporcjonowania jest komproporcjonowanie”.

P. Chmielewski, A. Jezierski,
Chemia – słownik encyklopedyczny,
Wydawnictwo Europa, 2001, str. 168.

Z przytoczonych definicji można wyciągnąć pewne wnioski dotyczące reakcji synproporcjonowania:

- W reakcjach synproporcjonowania zawsze muszą uczestniczyć, co najmniej dwa substraty;
- Każdy z substratów posiada stopień utlenienia odmienny od stopnia utlenienia produktu;
- Jeden substrat posiada wyższy, a drugi niższy stopień utlenienia względem produktu;
- Produkt w reakcji tego typu posiada stopień utlenienia pośredni względem substratów;
- W reakcjach synproporcjonowania uczestniczą atomy pierwiastków, które charakteryzują się co najmniej trzema³⁵ różnymi wartościami stopni utlenienia;
- Atomy pierwiastków na pośrednich stopniach utlenienia mogą być zarówno utleniaczami, jak i również reduktorami.

³⁵ Warto zwrócić uwagę, iż każda forma elementarna (pierwiastkowa) przyjmuje wartość stopnia utlenienia równą zero.

7.2. Przykłady reakcji synproporcjonowania w chemii organicznej

Podczas omawiania reakcji synproporcjonowania zazwyczaj podawane są przykłady, w których uczestniczą związki nieorganiczne, jednakże istnieją również takie reakcje w chemii organicznej. Poniżej przedstawiono przykłady reakcji synproporcjonowania w chemii organicznej wraz z ich krótką charakterystyką.

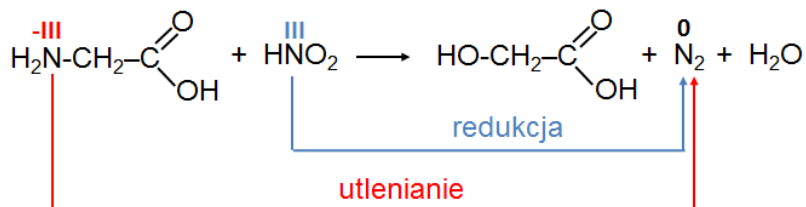
7.2.1. Reakcja van Slyke'a

α -aminokwasy pod wpływem kwasu azotowego(III), tworzącego się w środowisku reakcji *ex tempore*³⁶ ze względu na jego nietrwałość ulegają reakcji deaminacji i przechodzą w odpowiednie α -hydroksykwasy: w reakcji tej wydzielą się cząsteczkowy azot w formie gazowej. Reakcja ta jest wykorzystywana w gazometrycznej metodzie oznaczania α -aminokwasów na podstawie pomiaru objętości wydzielonego azotu. Wykonanie tej reakcji jest dość proste, np. do 2 mL 10% NaNO_2 należy dodać 2 mL CH_3COOH ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) i 0,5 mL roztworu glicyny (0,5%).

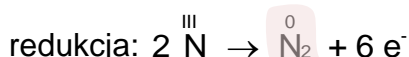
Poniżej przedstawiono sposób dobierania współczynników stechiometrycznych w równaniu tej reakcji, wykorzystując zasady przypisywania stopni utlenienia, opisane we wcześniejszych rozdziałach:

³⁶ [wym. eks tempore] «bez przygotowania, na poczekaniu»

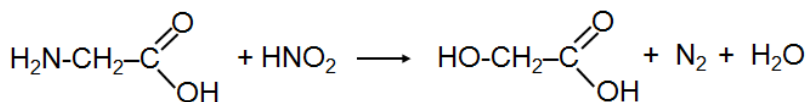
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji (dla atomu azotu w związku organicznych zastosowano regułę 1.):



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji (po podzieleniu dwustronnie przez 2):



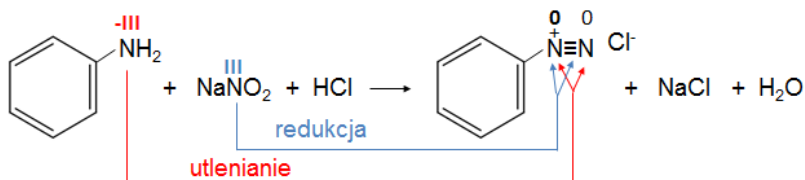
Warto zwrócić uwagę, że w tym przypadku procedura ustalania współczynników stechiometrycznych nie dała nowych współczynników stechiometrycznych (każdy reagent posiada współczynnik stechiometryczny równy 1), ale bilans elektronowy tłumaczy mechanizm reakcji.

7.2.2. Synteza soli diazoniowych

Pierwszorzędowe aminy aromatyczne reagują z kwasem azotowym(III), tworząc trwałe sole arenodiazoniowe o ogólnym wzorze: $\text{Ar-N}^+\equiv\text{N X}^-$. Reakcja ta jest bardzo ważnym etapem w wielu syntezach organicznych, bowiem grupę diazoniową można łatwo zastąpić różnymi innymi podstawnikami za pomocą reakcji z odpowiednim związkiem halogenomiedzi(I) – tzw. reakcja Sandmeyera.

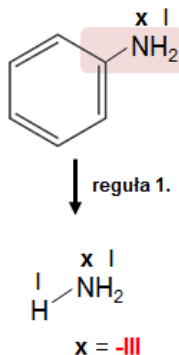
Jako przykład można przedstawić reakcję aniliny z kwasem azotowym(III) w środowisku reakcji *ex tempore* (NaNO_2 z HCl). Poniżej przedstawiono sposób dobierania współczynników stechiometrycznych w równaniu tej reakcji, wykorzystując zasady przypisywania stopni utlenienia, opisane we wcześniejszych rozdziałach:

- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji:

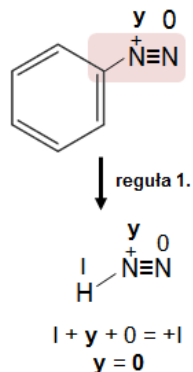


- sposób wyliczenia stopni utlenienia atomów azotu w związkach organicznych:

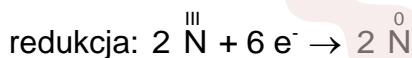
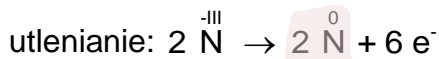
dla atomu azotu w anilinie:



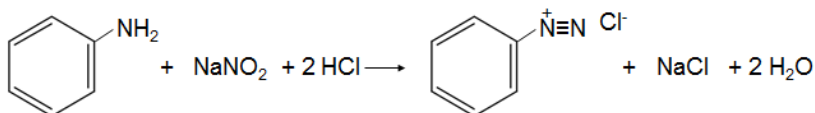
dla atomów azotu w soli diazoniowej:



- bilans elektronowy:



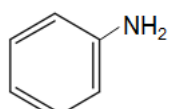
- uzgodnione równanie reakcji (po podzieleniu dwustronnie przez 2):



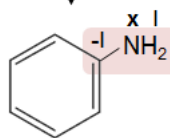
Co byłoby jednak, gdyby zamiast reguły 1., użyć regułę 4. do wyznaczania stopni utlenienia atomów azotu?

W takim przypadku najpierw należy obliczyć stopnie utlenienia atomów azotu, uwzględniając, że stopień utlenienia atomu węgla pierścienia aromatycznego, połączonego z atomem azotu przyjmuje stopień utlenienia równy -1 (minus jeden), wówczas:

dla atomu azotu w anilinie:

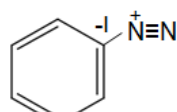


reguła 4.

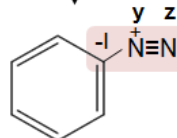


$$\begin{aligned} -1 + x + 2 \cdot 1 &= 0 \\ x + 2 - 1 &= 0 \\ x &= -1 \end{aligned}$$

dla atomów azotu w soli diazoniowej:



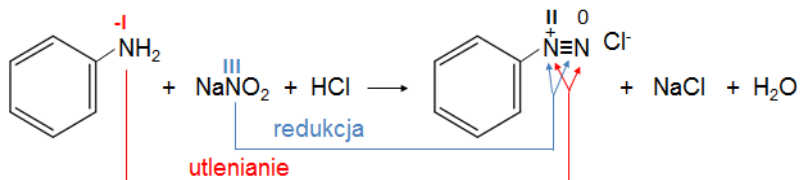
reguła 4.



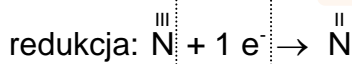
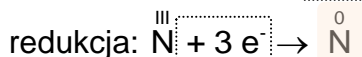
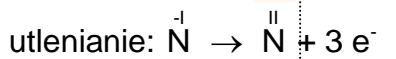
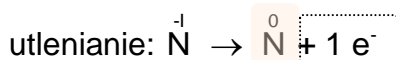
$z = 0$

$$\begin{aligned} -1 + y + 0 &= +1 \\ y - 1 &= 1 \\ y &= 2 \end{aligned}$$

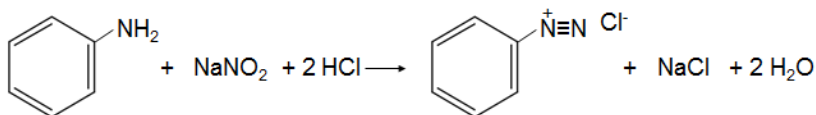
Przed zapisaniem bilansu elektronowego warto zwrócić uwagę, iż z uwagi na uzyskanie czterech różnych wartości stopni utlenienia dla atomów azotu, w równaniu reakcji można wyszczególnić dwie reakcje utlenienia i dwie reakcje redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

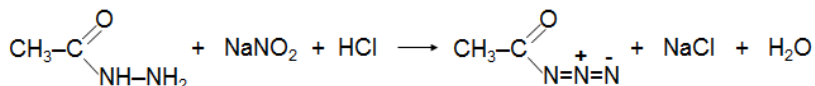


Warto zauważyć, że synteza soli diazowych stanowi przykład zastosowania dwóch różnych reguł, dających odmienne wartości stopnia utlenienia atomów azotu w związkach organicznych (reguła 1. i reguła 4.), co prowadzi do odmiennego bilansu elektronowego, ale w konsekwencji daje ten sam wynik.

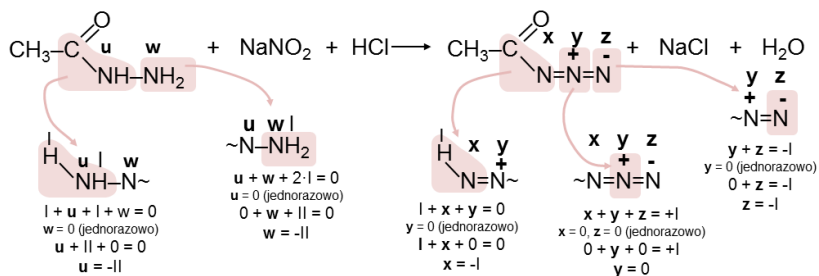
7.2.3. Synteza azydków organicznych

Azydki organiczne, to związki o ogólnym wzorze $R-N=N=N$, gdzie R stanowi dowolną grupę węglowodorową. Związki te charakteryzują się jednocześnie reaktywnością, ale również względną stabilnością. Azydki organiczne są bardzo przydatnymi reagentami w wielu syntezach organicznych. Grupa azydkowa zwiększa gęstość elektronową atomu węgla, do którego jest przyłączona.

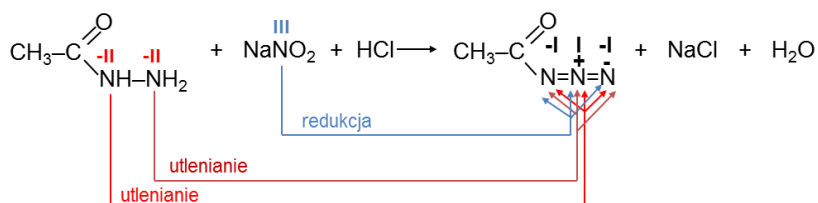
Przykład reakcji otrzymywania azydku organicznego przedstawiono poniżej (równanie nie jest uzgodnione):



W powyższym równaniu obecnych jest sześć atomów azotu, których stopnie utlenienia należy wyznaczyć. Można w tym przypadku posłużyć się regułą 1. dla atomów azotu w związkach organicznych:



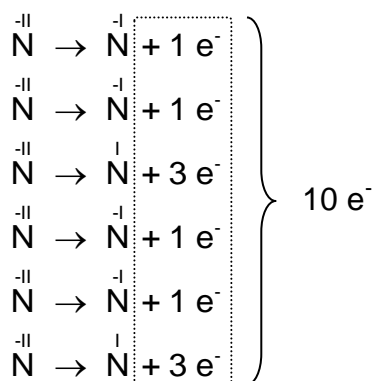
Poniżej przedstawiono zapis powyższego równania uzupełniony o przypisane symbolom stopnie utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji (oraz zaznaczenie procesu utlenienia i redukcji):



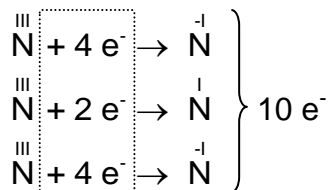
Jak widać z przytoczonego równania, zachodzi sześć reakcji utlenienia oraz trzy reakcje redukcji, co można zapisać w bilansie elektronowym jako:

- bilans elektronowy:

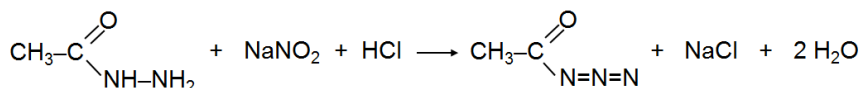
reakcje utleniania:



reakcje redukcji:



- uzgodnione równanie reakcji:



Źródła literaturowe:

M. Krzeczowska, *Chemia – System Mądrego Szukania (SMS)*, Park, 2005, str. 15 i 94.

P. Chmielewski, A. Jezierski, *Chemia – słownik encyklopedyczny*, Wydawnictwo Europa, 2001, str. 168.

R. Bruckner, *Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanisms*, Academic Press, 2002, str. 575.

J. McMurry, *Chemia organiczna, t.4.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005, str. 917 - 918.

P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1986, str. 740 – 746.

Reakcje dysproporcjonowania związków organicznych

8.1. Czym są reakcje dysproporcjonowania?

Reakcje dysproporcjonowania stanowią wyrafinowany przypadek reakcji utlenienia-redukcji. Często jednak rozumienie idei tego typu reakcji jest niedokładne, bądź nieprecyzyjne. Poniżej przedstawiono różne definicje tego typu reakcji, podkreślając istotne informacje:

„reakcje dysproporcjonowania (dysmutacji) jest szczególnym rodzajem reakcji utlenienia-redukcji, w której atomy tego samego pierwiastka ulegają zarówno procesowi utlenienia, jak i redukcji”

M. Krzeczowska,
Chemia – system mądrego szukania,
Park, 2005, str. 15.

„[...] (reakcję) polegającą na utworzeniu produktu o wyższym oraz produktu o niższym stopniu utlenienia

z substratu o stopniu utlenienia pośrednim, nazywamy reakcją dysproporcjonowania”

A. Bielański,
Podstawy chemii nieorganicznej, t. 1.,
 Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006, str. 391.

„dysproporcjonowanie [łac. disproportionare = zakłócić właściwą proporcję], reakcja chemiczna, w której substancja reaguje sama ze sobą; ulegają jej substancje mogące się zachowywać równocześnie jak kwas i zasada(...) Wiele reakcji dysproporcjonowania to zachodzące równocześnie reakcje samoredukcji i samoutlenienia.

Praca zbiorowa,
Encyklopedia szkolna - chemia,
 WSiP, 2001, str. 171.

„Dysproporcjonowanie, rodzaj reakcji redukcji-utleniania, w której jeden i ten sam pierwiastek ulega zarówno procesowi utleniania jak i redukcji (ten sam pierwiastek zarówno zwiększa, jak i zmniejsza swój stopień utlenienia)”

P. Chmielewski, A. Jezierski,
Chemia – słownik encyklopedyczny,
 Wydawnictwo Europa, 2001, str. 88.

„Dysproporcjonowanie (dysproporcjonacja, dysmutacja) – reakcja redoks, w której część substancji ulega redukcji,

działając jako utleniacz, a część utlenia się będąc reduktorem (...) W przypadku dysproporcjonowania występuje zawsze zmiana stopnia utlenienia pierwiastka na wyższy i niższy od tego jaki był w związku wyjściowym”.

P. Kozyra (red.),
Chemia – słownik szkolny,
Zielona Sowa, 2004, str. 168.

„Dysproporcjonowanie: tworzenie się związków na dwóch różnych stopniach utlenienia ze związku na jednym pośrednim stopniu utlenienia”

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger,
Nowoczesne kompendium chemii,
Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 518.

Z przytoczonych definicji można wyciągnąć pewne wnioski dotyczące reakcji dysproporcjonowania (dysmutacji):

- Substrat w reakcji tego typu posiada stopień utlenienia pośredni względem produktów;
- Substrat pełni rolę zarówno utleniacza, jak i reduktora;
- Zawsze muszą powstać co najmniej dwa produkty;
- Każdy z produktów posiada stopień utlenienia odmienny od stopnia utlenienia substratu;
- Jeden produkt posiada wyższy, a drugi niższy stopień utlenienia względem substratu – substrat

posiada stopień utlenienia pośredni względem produktów;

- W reakcji tej uczestniczą atomy pierwiastków, które charakteryzują się co najmniej trzema³⁷ różnymi wartościami stopni utlenienia.

8.2. Przykłady reakcji dysproporcjonowania w chemii organicznej

Wydawać by się mogło, że reakcje dysproporcjonowania są charakterystyczne głównie dla reakcji z udziałem związków nieorganicznych, ale można również znaleźć przykłady tego typu reakcji organicznych. Poniżej przedstawiono przykłady reakcji dysproporcjonowania w chemii organicznej wraz z ich krótką charakterystyką.

8.2.1. Reakcja Canizzaro

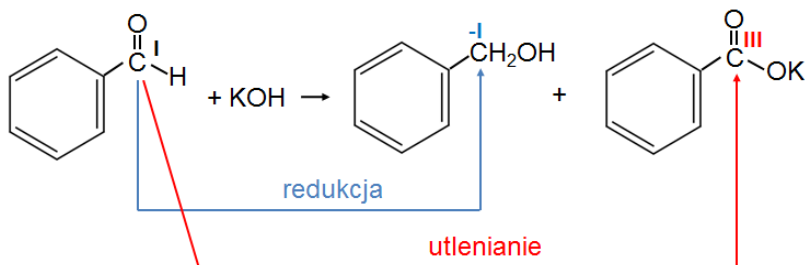
Reakcja ta została odkryta w 1853 r. przez Stanislao Canizzaro i polega na jednoczesnym utlenieniu i redukcji aldehydów nieposiadających w cząsteczce atomów wodoru α , w obecności stężonej zasady (np. 50% KOH). Reakcja Canizzaro zachodzi poprzez addycję nukleofilową jonu OH^- do aldehydu, co prowadzi do utworzenia tetraedrycznego produktu pośredniego, z którego następuje odczepienie jonu wodorkowego, jako grupy

³⁷ Warto zwrócić uwagę, iż każda forma elementarna (pierwiastkowa) przyjmuje wartość stopnia utlenienia równą zero.

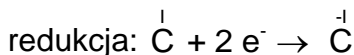
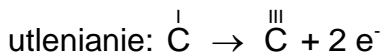
opuszczającej. Następnie druga cząsteczka aldehydu przyjmuje ten jon wodorkowy w procesie addycji nukleofilowej, co w ostatecznym wyniku powoduje jednoczesne utlenienie oraz redukcję. W jednej cząsteczce aldehydu następuje podstawienie jonu H^- poprzez OH^- i zostaje ona utleniona do kwasu karboksylowego, podczas gdy druga cząsteczka aldehydu łączy się z jonem wodorkowym H^- i w konsekwencji redukuje się do alkoholu.

Sztandarowym przykładem reakcji Canizzaro jest reakcja z udziałem benzaldehydu, który podgrzewany z wodnym roztworem KOH (50%) daje równomolową mieszaninę kwasu benzoesowego i alkoholu benzyłowego. Poniżej przedstawiono sposób dobrania współczynników stechiometrycznych w równaniu tej reakcji, wykorzystując zasady przypisywania stopni utlenienia opisane we wcześniejszych rozdziałach:

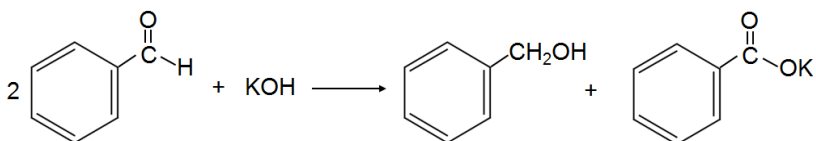
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



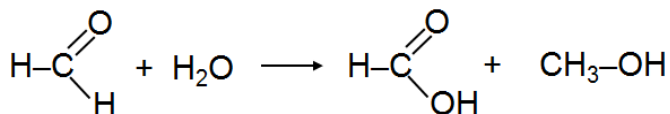
- uzgodnione równanie reakcji:



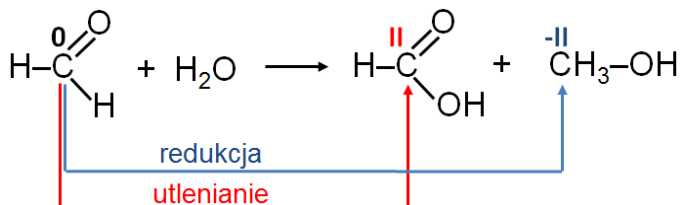
8.2.2. Reakcje rozkładu termicznego metanalu

Bardzo ciekawym przykładem reakcji dysproporcjonowana w chemii organicznej są reakcje rozkładu termicznego metanalu w zależności od warunków reakcji. Warto w tym miejscu przypomnieć, iż czysty metanal stanowi w warunkach normalnych gaz dość dobrze rozpuszczalny w wodzie. Roztwór metanalu o stężeniu 35 - 40% stanowi tzw. formalinę.

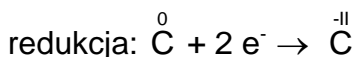
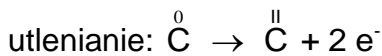
Z uwagi na obecność wody w formalinie może dojść do tzw. auto-dysproporcjonowania / samodysmutacji (ang. *self-disproportionation*) pod wpływem ciepła:



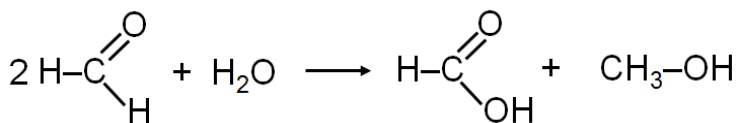
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:

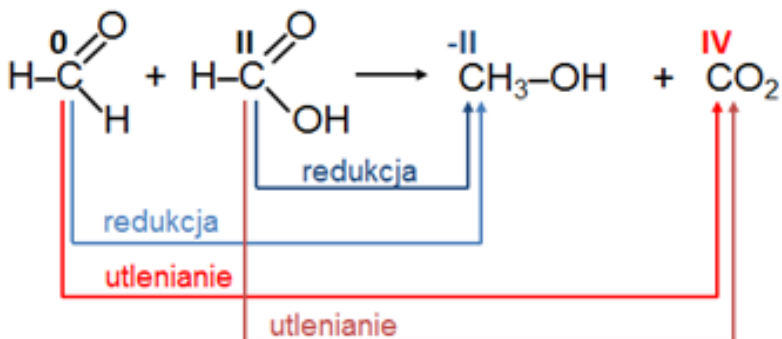


- uzgodnione równanie reakcji:

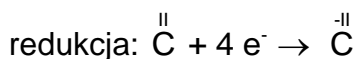
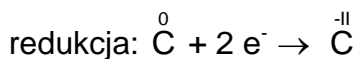
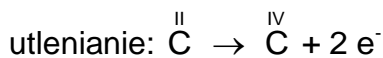
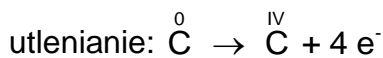


Warto zauważyć iż po dłuższym przechowywaniu formaliny, oprócz powstawania białego nalotu na ściankach naczynia w postaci poliformaldehydu (paraformu), może również dojść do tzw. „krzyżowej” reakcji dysproporcjonowania, na skutek obecności

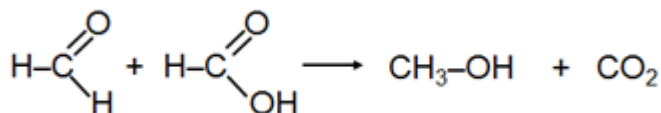
wcześniej wytworzonego kwasu mrówkowego w temperaturze pokojowej:



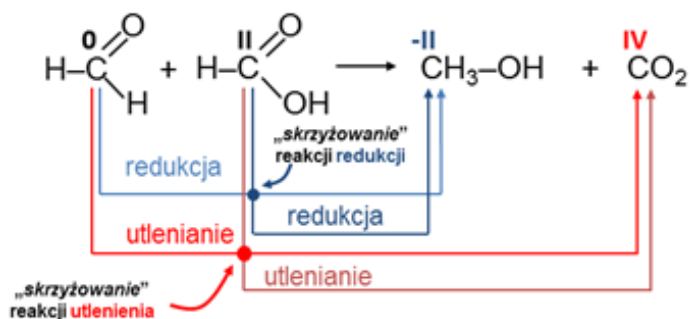
- bilans elektronowy:



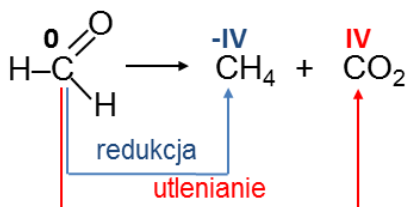
- uzgodnione równanie reakcji:



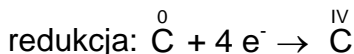
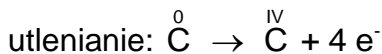
Warto zwrócić uwagę na fakt, iż w tym przypadku „krzyżowe” równania dysproporcjonowania polegały na tym, że każdy z substratów posiadał pośredni stopień utlenienia atomów węgla w stosunku do stopni utlenienia atomów węgla obu produktów. Słowo „krzyżowy” zostało tutaj zastosowane w celu podkreślenia, iż przemiany utlenienia-redukcji niejako „krzyżują się” wzajemnie:



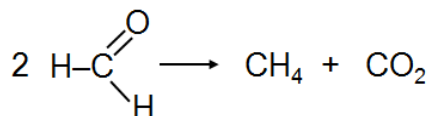
Oprócz przedstawionych reakcji chemicznych, istnieje jeszcze jedna odmiana reakcji termicznego rozkładu metanal w przypadku bardzo czystego i świeżego roztworu formaliny, wówczas może zajść reakcja, której równanie przedstawiono poniżej:



- bilans elektronowy:



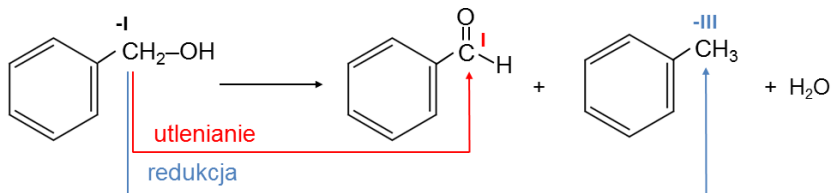
- uzgodnione równanie reakcji:



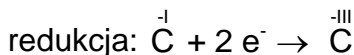
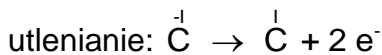
8.2.3. Dysproporcjonowanie alkoholu benzylowego

Innym ciekawym przykładem reakcji dysproporcjonowania w chemii organicznej może być reakcja, w wyniku której z alkoholu benzylowego powstaje toluen oraz benzaldehyd. Reakcja ta ma duże znaczenie przemysłowe, jako źródło toluenu.

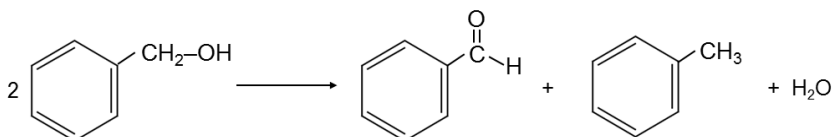
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



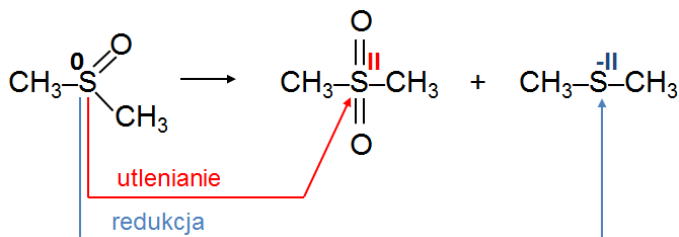
- uzgodnione równanie reakcji:



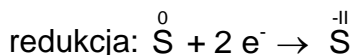
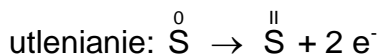
8.2.4. Dysproporcjonowanie tlenków sulfonowych

Innym ciekawym przykładem reakcji dysproporcjonowania może być reakcja dysproporcjonowania tlenków sulfonowych. Poniżej przedstawiono przykładowe równanie takiej reakcji.

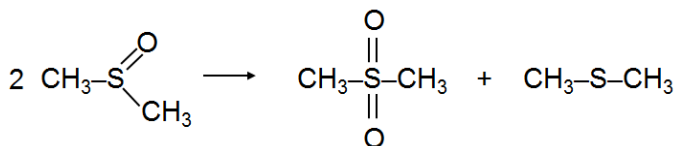
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:



Źródła literaturowe:

M. Krzeczowska, *Chemia – system mądrego szukania (SMS)*, Park, 2005, str. 15

A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej t.1.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006, str. 391.

Praca zbiorowa, *Encyklopedia szkolna - chemia*, WSiP, 2001, str. 171

P. Chmielewski, A. Jezierski, *Chemia – słownik encyklopedyczny*, Wydawnictwo Europa, 2001, str. 88.

P. Kozyra (red.), *Chemia – słownik szkolny*, Zielona Sowa, 2004, str. 168.

K. – H. Lautenschläger, W. Schröter, A. Wanninger, *Nowoczesne kompendium chemii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, str. 518.

J. McMurry, *Chemia organiczna, t.4.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005, str. 709 – 710.

G. Akgul, A. Kruse, *Hydrothermal disproportionation of formaldehyde at subcritical conditions*, The Journal of Supercritical Fluids, 2013, 73. 43 – 50.

M. Blaut, V. Muller, K. Fiebig, G. Gottschalk, *Sodium ions and an energized membrane required by Methanosarcina barkeri for the oxidation of methanol to the level of formaldehyde*, Journal of Bacteriology, 1985, 164 (1), str. 95 – 101.

Большая советская энциклопедия, 1970-1979, str. 321.

N. Kharasch, *Organic Sulfur Compounds*, Pergamon Press, 1961, str. 161.

Przegląd reakcji utlenienia-redukcji w chemii organicznej

9

W niniejszym rozdziale przedstawiono przegląd różnorodnych reakcji chemicznych z udziałem związków organicznych, które mogą być uznane za reakcje utlenienia redukcji. Stopnie utlenienia atomów, które ulegają zmianie zostały obliczone, bądź wyznaczone na podstawie wcześniej przedstawionych reguł. Z uwagi na to, iż w literaturze polskiej najczęściej stosowaną metodą ustalania współczynników stechiometrycznych w reakcjach utlenienia-redukcji jest metoda bilansu elektronowego, tą właśnie metodę zastosowano we wszystkich poniższych przykładach.

Aby przedstawiony przegląd był czytelny, zdecydowano się pogrupować reakcje w zależności od danej grupy związków organicznych. Reakcje utleniania zaznaczono na czerwono, a reakcje redukcji na niebiesko. W sytuacjach wątpliwych przedstawiono komentarz. Każda reakcja została opisana zgodnie ze schematem:

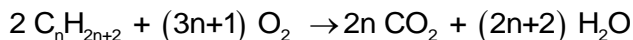
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji;
- bilans elektronowy;
- uzgodnione równanie reakcji.

9.1. Węglowodory

9.1.1. Alkany

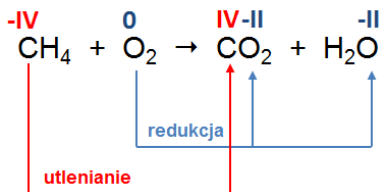
9.1.1.1. Reakcje utleniania alkanów

Reakcją utleniania alkanów może być reakcja całkowitego spalania alkanów, zachodząca według równania:

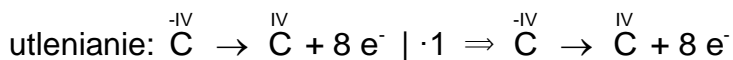


Przykładem reakcji całkowitego spalania alkanów może być spalanie metanu ($n = 1$), które stanowi przykład reakcji utlenienia i redukcji:

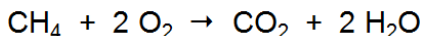
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:

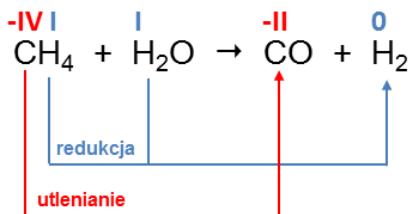


- uzgodnione równanie reakcji:

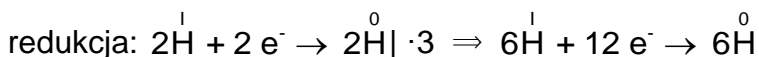
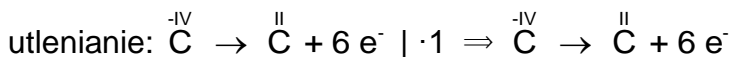


Oprócz utleniania, gdzie czynnikiem utleniającym jest tlen, istnieją również reakcje utleniania, gdzie czynnikiem utleniającym jest woda. Przykładem takiej reakcji jest reakcja metanu z parą wodną, w wyniku której powstaje tlenek węgla(II) i wodór:

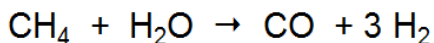
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

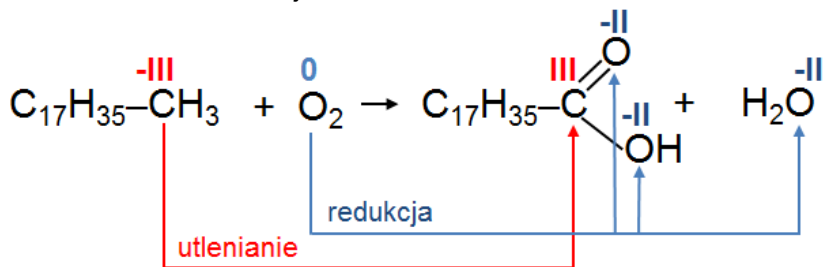


Cztery atomy wodoru z cząsteczki metanu oraz dwa atomy wodoru z cząsteczki wody posiadają stopień utlenienia równy: I, następnie w procesie redukcji powstaje sześć atomów wodoru, posiadających stopień utlenienia równy: 0. Warto zauważyć, iż bilans nie rozróżnia skąd pochodzą atomy biorące udział w reakcjach utlenienia-redukcji.

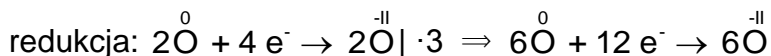
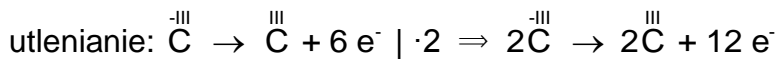
Innym przykładem reakcji utleniania alkanów jest kontrolowane utlenianie wyższych alkanów do kwasów tłuszczowych, co jest wykorzystywane przemysłowo.

Przykładem takiej reakcji jest synteza kwasu stearynowego:

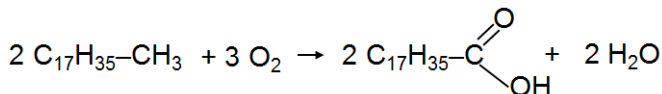
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



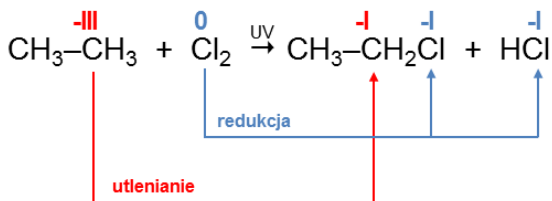
- uzgodnione równanie reakcji:



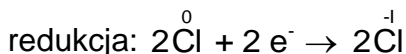
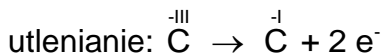
9.1.1.2. Halogenowanie alkanów

Zdolność poszczególnych halogenów (fluorowców) do reakcji z alkanami zmienia się w bardzo szerokim zakresie – od bardzo reaktywnego fluoru, który reaguje wybuchowo do jodu, który w ogóle nie reaguje z węglowodorami nasyconymi. Jedną z reakcji tego typu może być chlorowanie etanu:

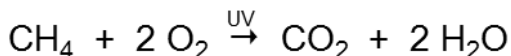
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

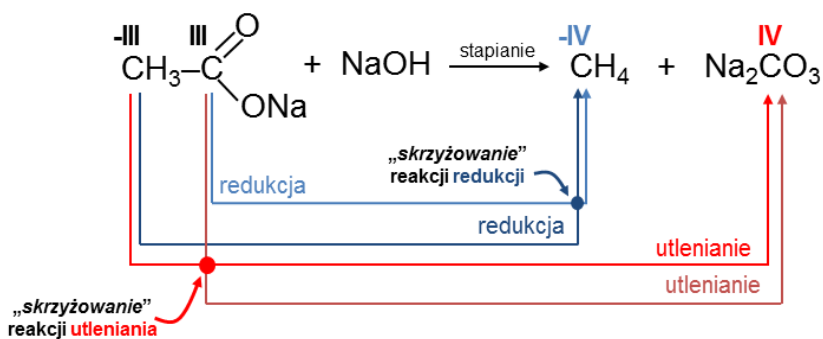


9.1.1.3. Otrzymywanie alkanów

9.1.1.3.1. Otrzymywanie metanu w reakcji octanu sodu z wodorotlenkiem sodu

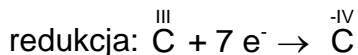
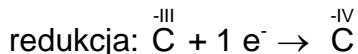
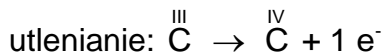
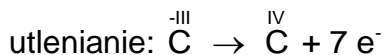
Jedną z reakcji otrzymywania alkanów może być stapianie octanu sodu z wodorotlenkiem sodu:

- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:

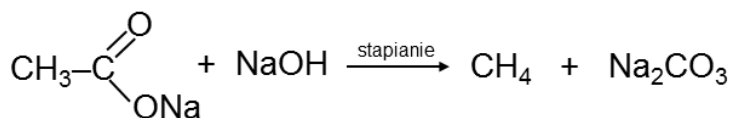


Warto zwrócić uwagę na to, iż reakcja ta stanowi przykład „krzyżowej” reakcji dysproporcjonowania.

- bilans elektronowy:



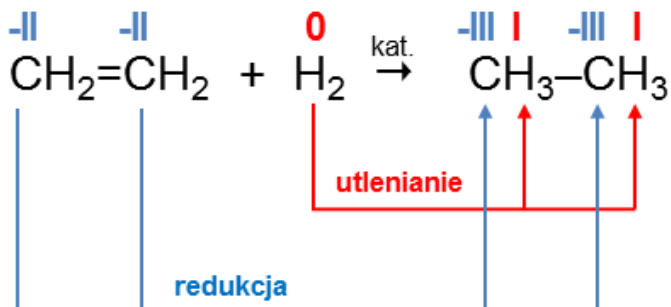
- uzgodnione równanie reakcji:



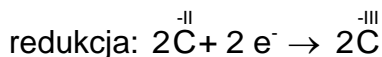
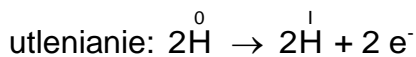
9.1.1.3.2. Otrzymywanie alkanów przez uwodornienie np. alkenów

Jedną z reakcji otrzymywania alkanów może być uwodornianie alkenów, np. etenu:

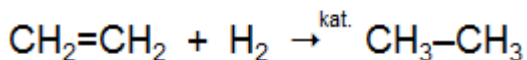
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji:



- bilans elektronowy:



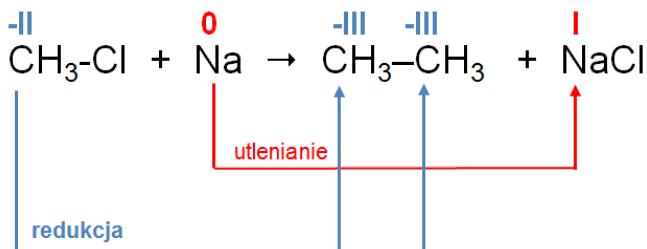
- uzgodnione równanie reakcji:



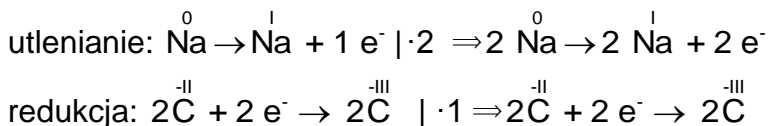
9.1.1.3.3. Otrzymywanie alkanów na drodze reakcji Würtza

Reakcja Würtza stanowi przykład bardzo ciekawej reakcji w chemii organicznej, będącej reakcją utlenienia-redukcji, np.:

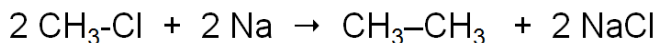
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



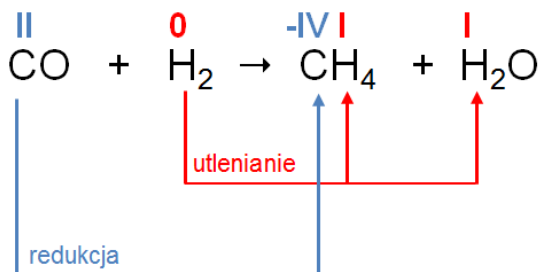
- uzgodnione równanie reakcji:



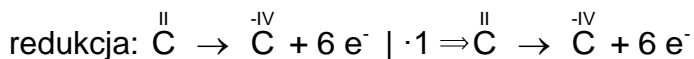
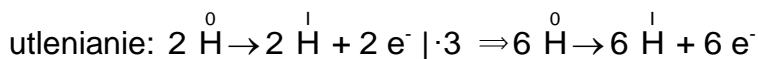
9.1.1.3.4. Otrzymywanie alkanów metodą Fischera i Tropscha

Metoda syntezy Fischera-Tropscha (F-T lub FTS) to katalityczna reakcja chemiczna, w wyniku której otrzymuje się węglowodory z mieszaniny tlenku węgla(II) i wodoru (tzw. gaz syntezowy). Poniżej przedstawiono przykład tej reakcji:

- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

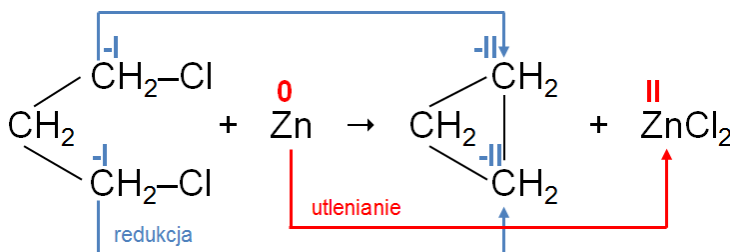


9.1.1.3.5. Otrzymywanie alkanów na drodze cyklizacji

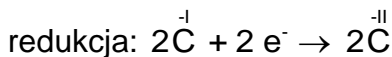
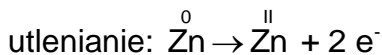
Cyklizacja dwupodstawionych związków łańcuchowych (dichalogenopochodnych) polega na przeprowadzeniu reakcji w taki sposób, aby przebiegało wewnątrz-

cząsteczkowe zamknięcie pierścienia. Przykładem takiej reakcji może być synteza cyklopropanu z 1,3-dichloropropanu pod działaniem cynku:

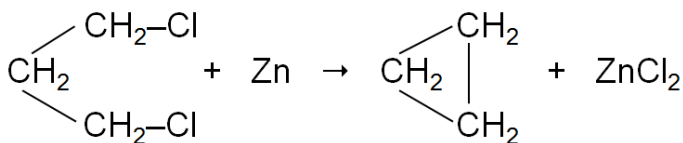
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:



9.1.2. Alkeny

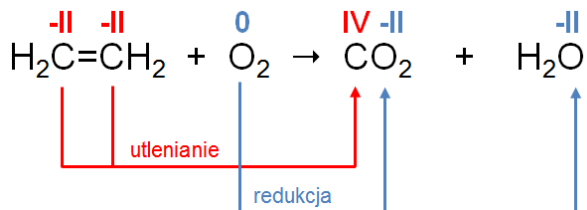
9.1.2.1. Reakcje utleniania alkenów

Podobnie jak alkanany, alkeny ulegają reakcjom utleniania. Czynnikiem utleniającym jednakże nie musi być tylko tlen.

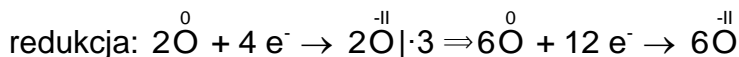
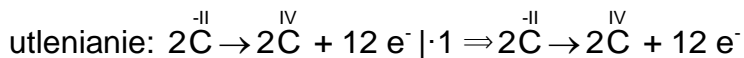
9.1.2.1.1. Reakcje spalania alkenów

Przykładem takiej reakcji może być reakcja spalania etenu do tlenku węgla(II) i wody:

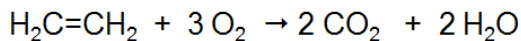
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



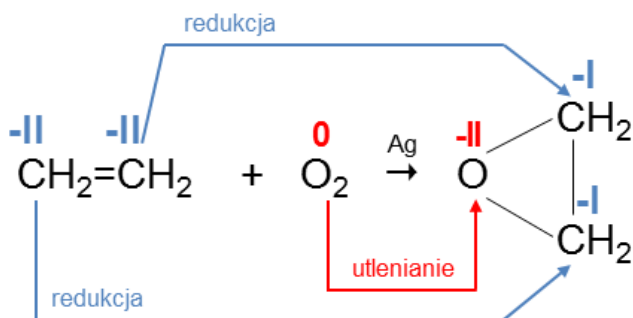
- uzgodnione równanie reakcji:



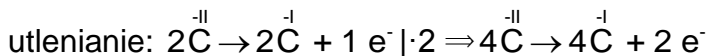
9.1.2.1.2. Reakcja etenu z tlenem – synteza tlenku etylenu (oksyranu)

Oprócz typowych reakcji utleniania, alkeny reagują z tlenem i innymi odczynnikami utleniającymi. Większość utleniaczy atakuje wiązanie podwójne. W przypadku etenu w obecności srebra jako katalizatora, powstaje tlenek etylenu:

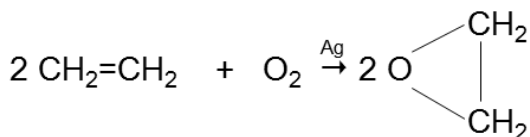
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



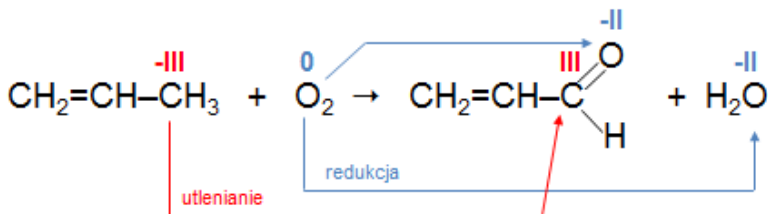
- uzgodnione równanie reakcji:



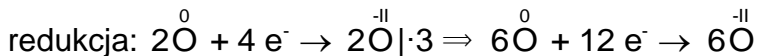
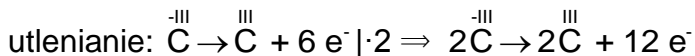
9.1.2.1.3. Synteza akroleiny z alkenu

Jeszcze innym ciekawym przykładem utleniania alkenów za pomocą tlenu może być przemysłowe otrzymywanie akroleiny z propenu:

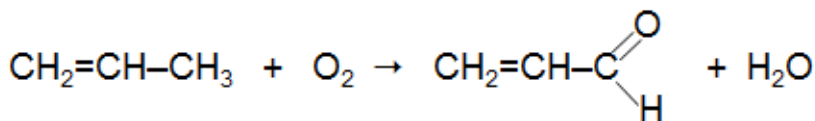
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



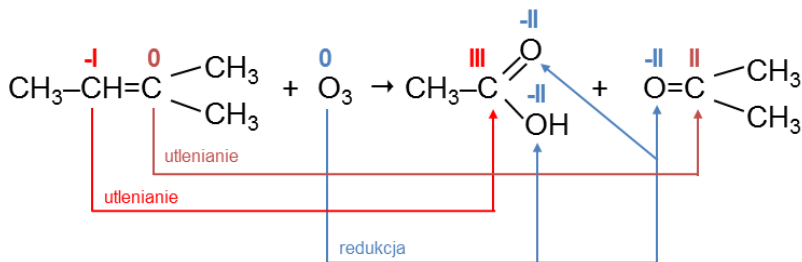
- uzgodnione równanie reakcji:



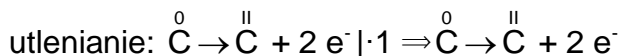
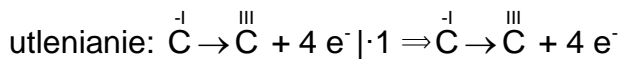
9.1.2.1.4. Ozonoliza alkenów

Wyrafinowanym przykładem reakcji utleniania za pomocą tlenu w postaci ozonu jest reakcja ozonolizy. Niech jako przykład posłuży ozonoliza 2-metylobut-2-enu:

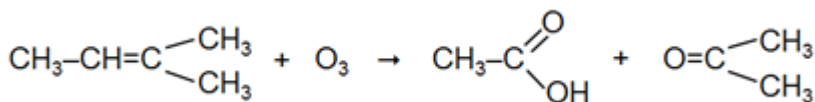
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



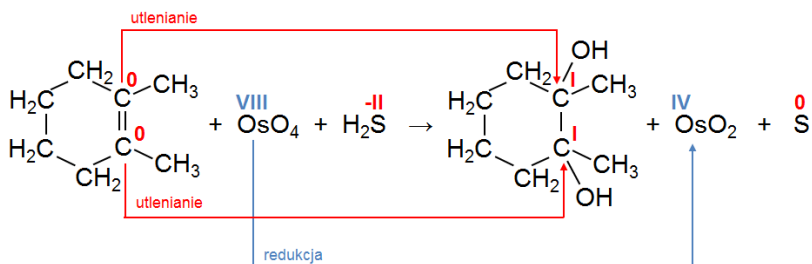
- uzgodnione równanie reakcji:



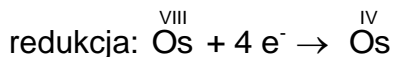
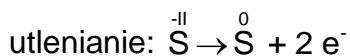
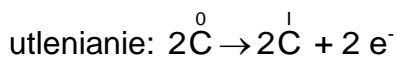
9.1.2.1.5. Utlenianie alkenów za pomocą OsO₄

Kolejną ciekawą reakcją utlenienia-redukcji jest hydroksylacja alkenów za pomocą tlenku osmu(VIII), której przykład podano poniżej:

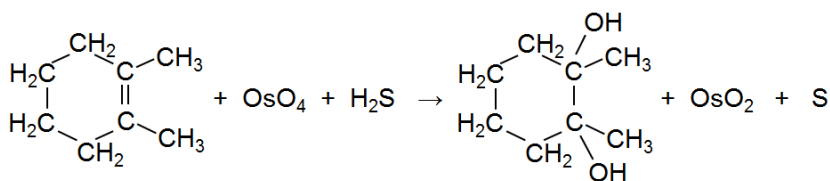
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

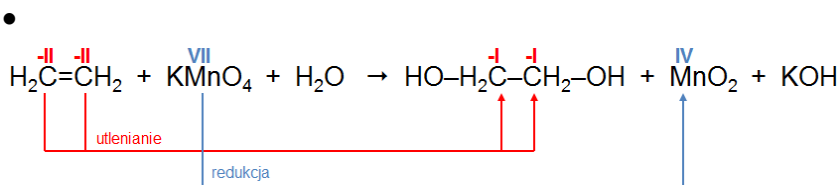


9.1.2.1.6. Test Baeyer'a (próbna z KMnO_4)

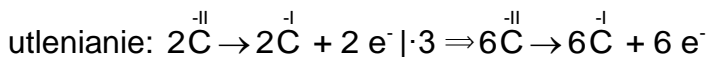
Jedną z najbardziej znanych reakcji alkenów, jeśli chodzi o identyfikację (badanie obecności wiązań wielokrotnych), są reakcje z roztworem manganianu(VII)

potasu w zależności od środowiska i temperatury układu. Poniżej przedstawiono reakcję etenu z manganianem(VII) potasu w środowisku wodnym na zimno:

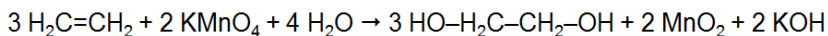
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:



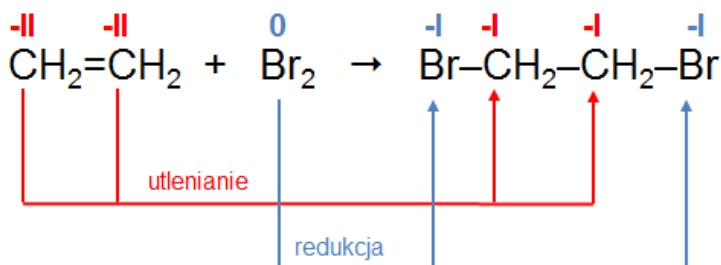
9.1.2.2. Reakcje addycji alkenów

Z uwagi na nienasycony charakter, alkeny ulegają licznym reakcjom addycji, które w rzeczywistości stanowią reakcje utlenienia-redukcji.

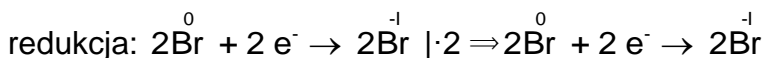
9.1.2.2.1. Addycja fluorowców do alkenów

Jedną z reakcji addycji fluorowców do alkenów jest reakcja z bromem, która dla etenu ma postać:

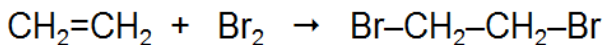
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



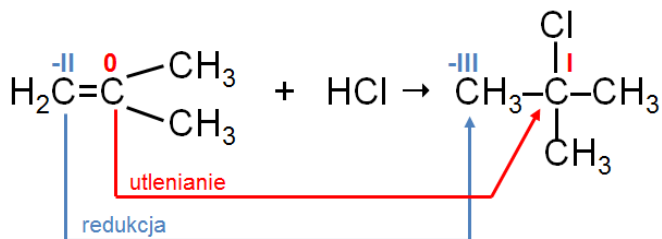
- uzgodnione równanie reakcji:



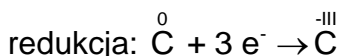
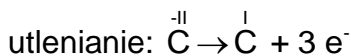
9.1.2.2.2. Addycja fluorowcowodorów do alkenów

Przykładem reakcji addycji fluorowcowodorów do alkenów jest reakcja addycji chlorowodoru do 2-metylopropenu:

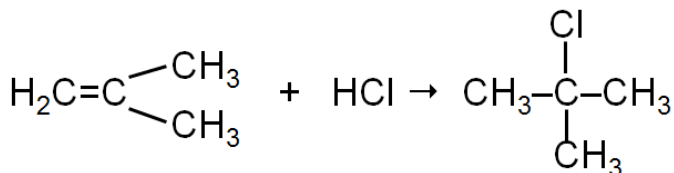
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

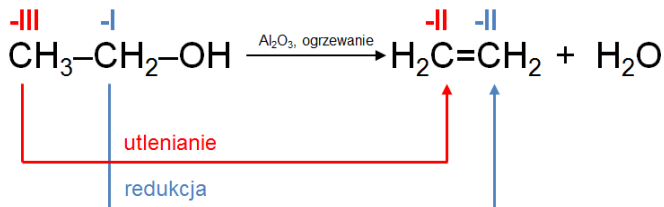


9.1.2.3. Otrzymywanie alkenów

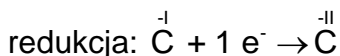
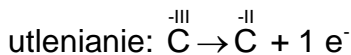
9.1.2.3.1. Eliminacja wody z alkoholu

Jedną z reakcji otrzymywania alkenów może być eliminacja wody z alkoholu. Niech jako przykład posłuży reakcja eliminacji wody z etanolu:

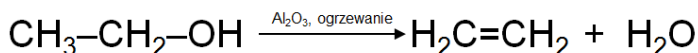
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



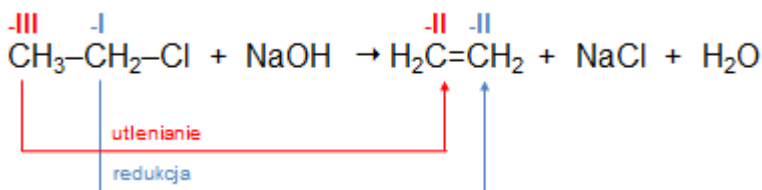
- uzgodnione równanie reakcji:



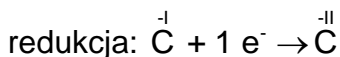
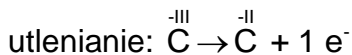
9.1.2.3.2. Eliminacja fluorowcowodoru z monofluorowcoalkanu

Alkeny można również otrzymać w wyniku reakcji eliminacji fluorowcowodoru z monofluorowcoalkanu, np. dla chloroetanu równanie reakcji ma postać:

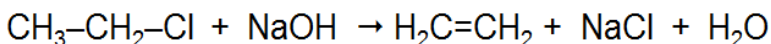
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:



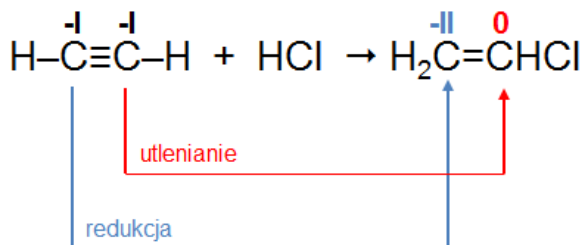
9.1.3. Akiny

9.1.3.1. Reakcje addycji alkinów

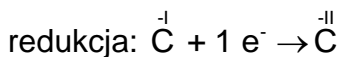
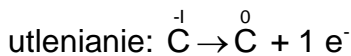
9.1.3.1.1. Addycja fluorowcowodorów

Jedną z bardzo ciekawych reakcji z punktu widzenia reakcji utlenienia-redukcji jest niepozorna addycja chlorowodoru do etynu:

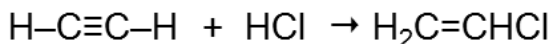
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

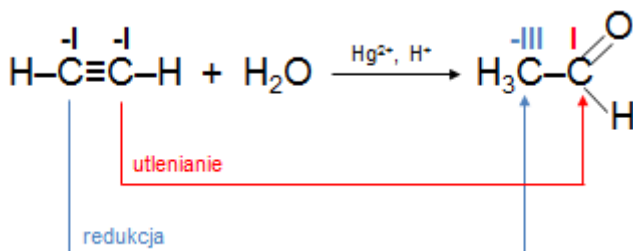


Warto zwrócić uwagę na to, iż jest to przykład reakcji dysproporcjonowania.

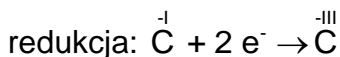
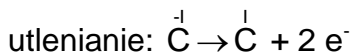
9.1.3.1.2. Addycja wody do alkinów (synteza Kuczerowa)

Charakterystyczną reakcją dla alkinów jest synteza Kuczerowa, która dla etynu ma postać:

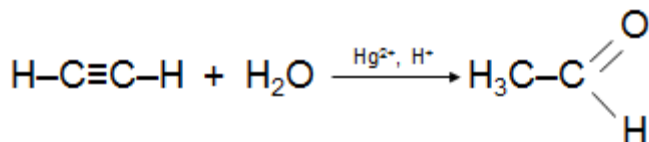
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

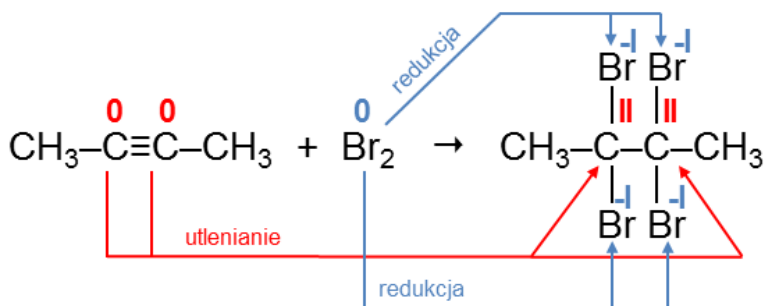


Warto zwrócić uwagę na to, iż jest to przykład reakcji dysproporcjonowania.

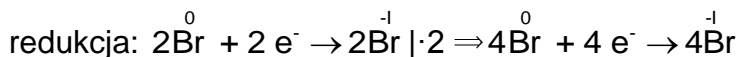
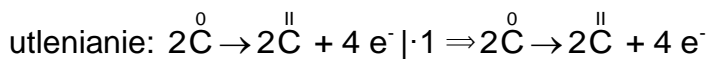
9.1.3.1.3. Addycja fluorowców do alkinów

W analogii do alkenów, alkiny również ulegają addycji fluorowców do wiązania wielokrotnego, np.:

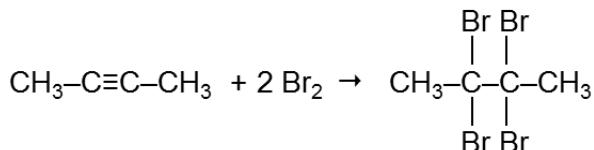
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

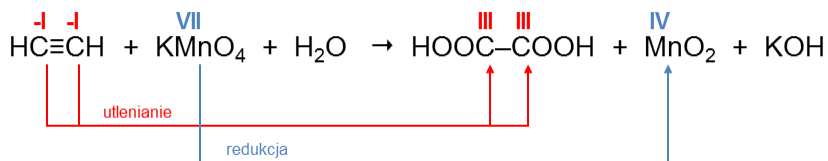


9.1.3.2. Reakcje utleniania alkinów

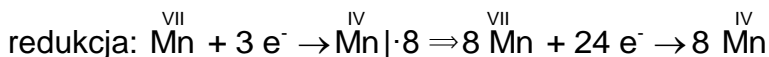
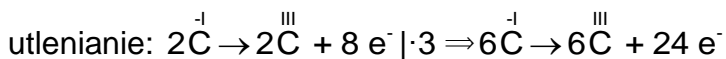
9.1.3.2.1. Test Baeyer'a (próbna z KMnO_4)

Podobnie jak w przypadku alkenów, alkiny ulegają reakcji z roztworem manganianu(VII) potasu w zależności od środowiska i temperatury układu. Niech jako przykład posłuży reakcja etynu z wodnym roztworem KMnO_4 :

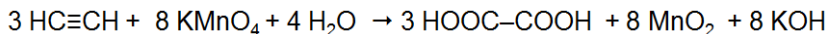
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



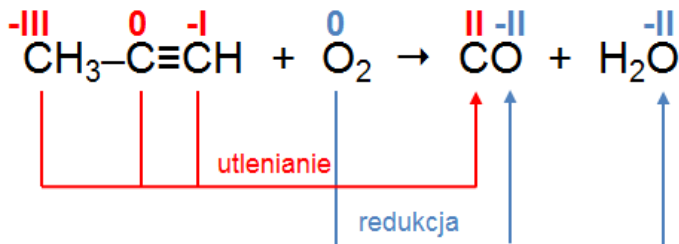
- uzgodnione równanie reakcji:



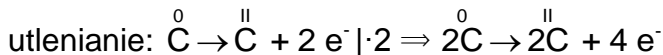
9.1.3.2.2. Spalanie alkinów

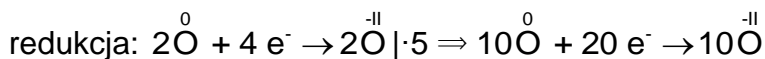
Jednym z ciekawych przykładów z punktu widzenia reakcji utlenienia-redukcji jest spalanie alkinów, np.:

- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:

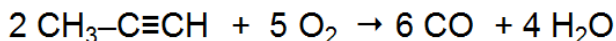


- bilans elektronowy:





- uzgodnione równanie reakcji:

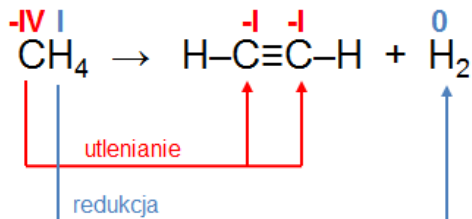


9.1.3.3. Otrzymywanie alkinów

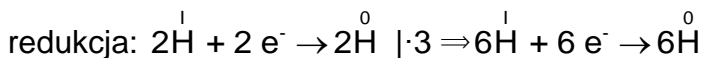
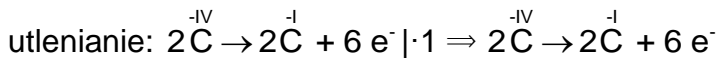
9.1.3.3.1. Piroliza metanu

Jedną z reakcji otrzymywania alkinów jest piroliza metanu, w wyniku czego otrzymuje się etyn:

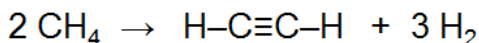
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



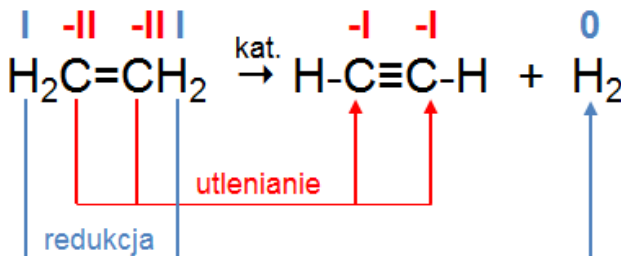
- uzgodnione równanie reakcji:



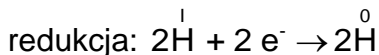
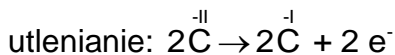
9.1.3.3.2. Odwodornienie alkenów

Innym przykładem otrzymywania alkinów jest odwodornienie alkenów, np. dla etenu reakcja ma postać:

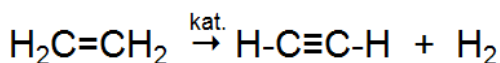
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:



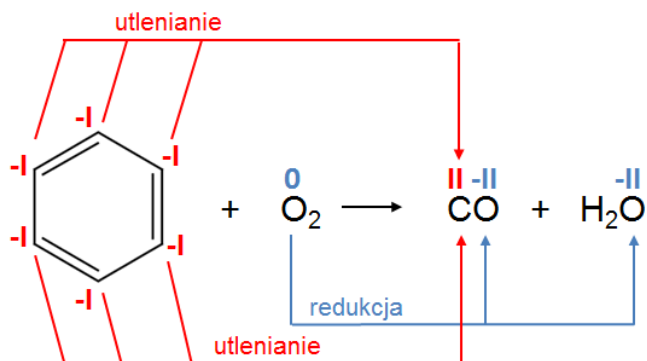
9.1.4. Areny

9.1.4.1. Reakcje utleniania arenów

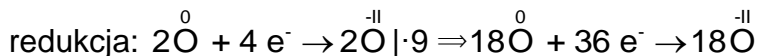
9.1.4.1.1. Spalanie arenów

Spalanie arenów stanowi dość interesujący przykład reakcji utlenienia-redukcji, gdyż w zapisie bilansu elektronowego trzeba pamiętać, by uwzględnić stechiometrię substratów (np. dla benzenu 6 atomów węgla), np.:

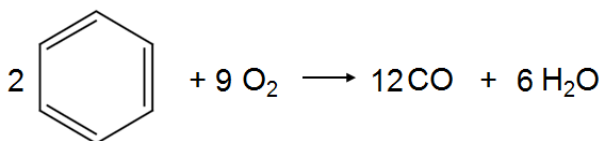
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:



9.1.4.1.2. Utlenianie arenów za pomocą KMnO_4

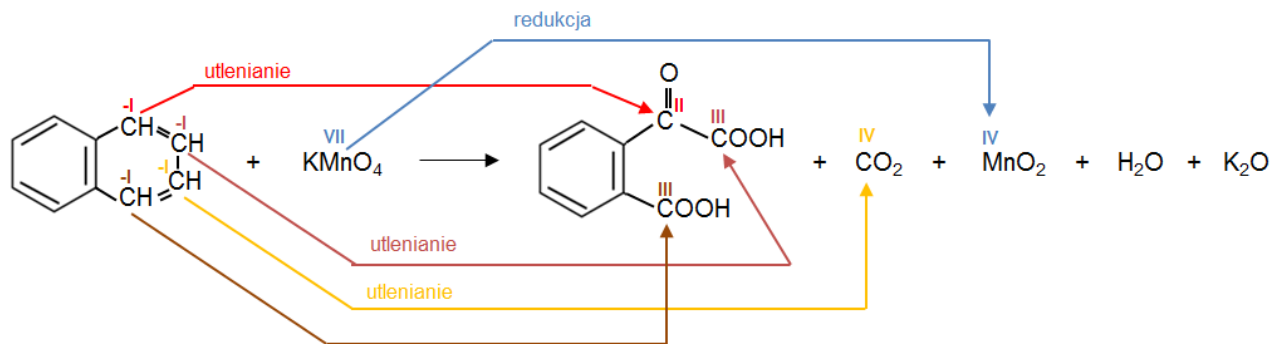
Utlenianie arenów za pomocą manganianu(VII) potasu stanowi bardzo interesujący przykład reakcji utlenienia-redukcji. Warto zwrócić uwagę, że odporność pierścienia

benzenowego pozwala na łatwe utlenianie głównie łańcuchów bocznych bez naruszania układu aromatycznego. Jednakże należy pamiętać o tym, że za wyjątkiem benzenu inne areny (np. naftalen) mogą ulegać utlenieniu, czego efektem jest destrukcja pierścienia. Poniżej przedstawiono wybrane przykłady wraz z odpowiednimi komentarzami.

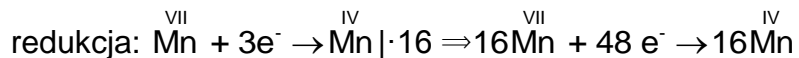
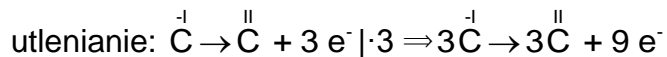
9.1.4.1.2.1. Utlenianie naftalenu za pomocą KMnO_4

Szczególnie ciekawą reakcją z punktu widzenia reakcji utlenienia-redukcji jest utlenianie naftalenu za pomocą wodnego roztworu manganianu(VII) potasu. Równanie reakcji naftalenu z KMnO_4 zaproponował w 1907 r. A. Daly w swojej publikacji „*The Oxidation of Naphthalene to Phthalonic Acid by Alkaline Solutions of Permanganate*” w *J. Phys. Chem.*, 1907, 11 (2), str. 93–106.

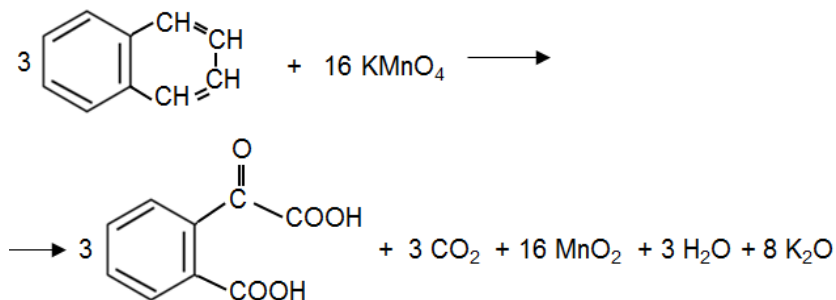
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



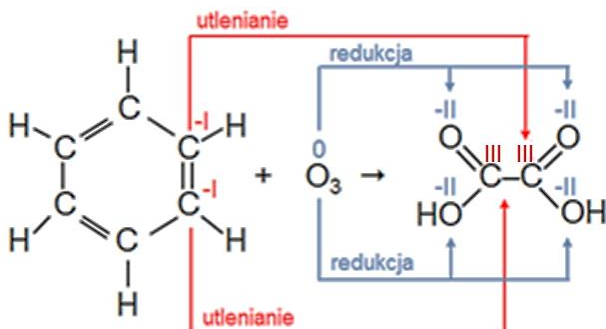
- uzgodnione równanie reakcji:



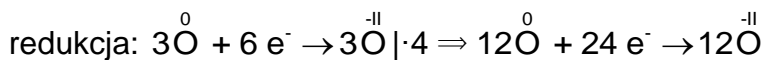
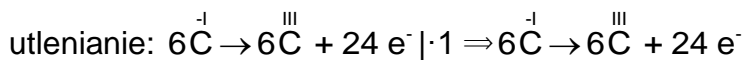
9.1.4.1.2.2. Utlenianie benzenu za pomocą O₃

Interesującą reakcją z punktu widzenia reakcji utlenienia-redukcji jest utlenianie benzenu za pomocą ozonu – w tym przypadku dochodzi do utlenienia pierścienia benzenowego:

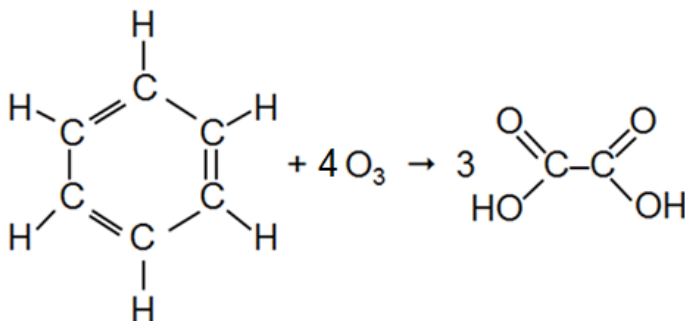
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



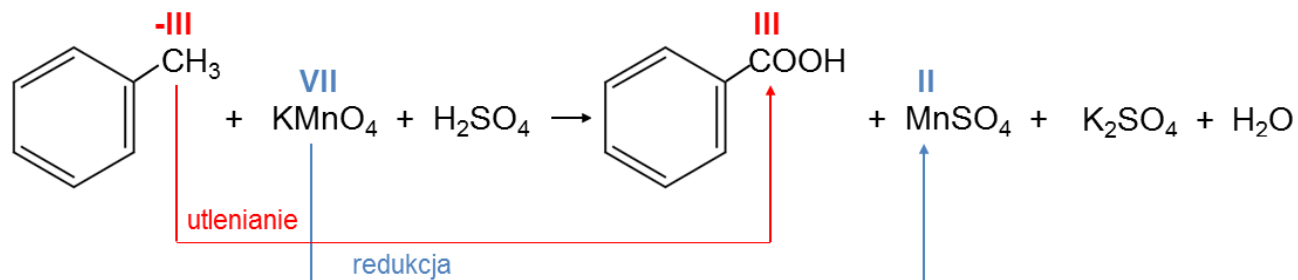
- uzgodnione równanie reakcji:



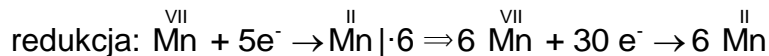
9.1.4.1.2.3. Utlenianie łańcuchów bocznych arenów za pomocą KMnO_4

Odporność pierścienia benzenowego pozwala na łatwe utlenianie łańcuchów bocznych bez naruszania układu aromatycznego. Alkilowe pochodne benzenu o długich łańcuchach prostych lub rozgałęzionych utleniają się zawsze przy atomie węgla sąsiadującym z pierścieniem. Dlatego niezależnie od długości łańcucha, produktem reakcji jest zawsze kwas benzoowy. Poniżej przedstawiono przykład reakcji utleniania toluenu za pomocą manganianu(VII) potasu w środowisku kwasu siarkowego(VI):

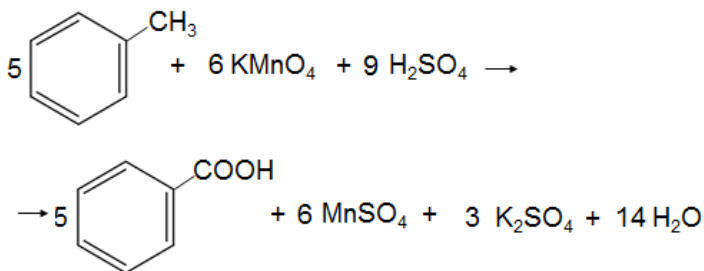
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

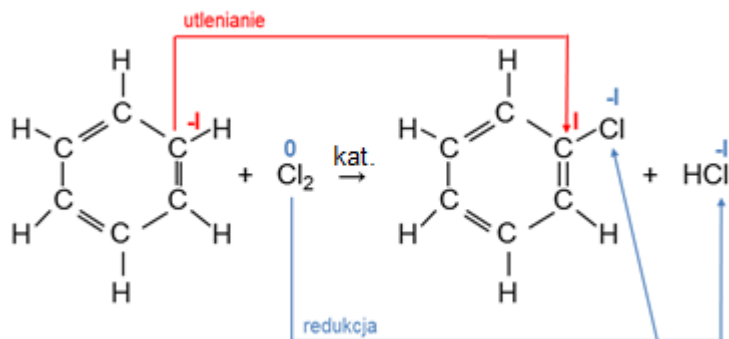


9.1.4.2. Reakcje substytucji arenów

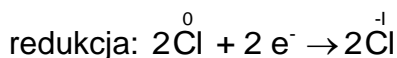
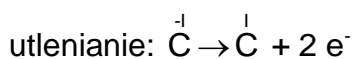
9.1.4.2.1. Reakcja chlorowania

Typowa reakcja chlorowania benzenu stanowi również przykład reakcji utlenienia-redukcji:

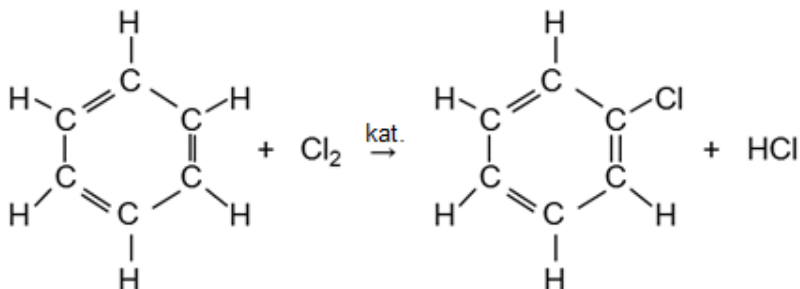
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



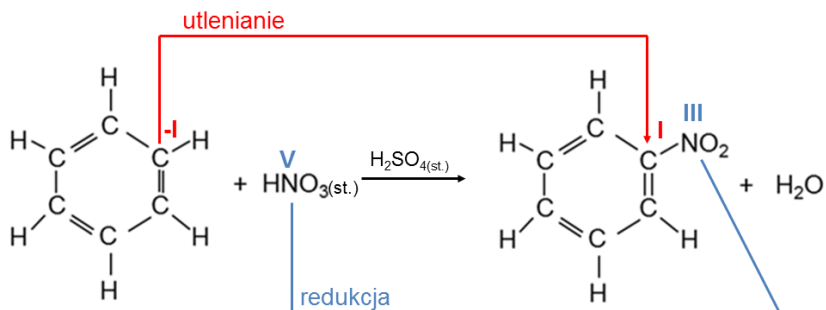
- uzgodnione równanie reakcji:



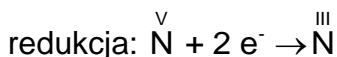
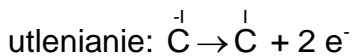
9.1.4.2.2. Reakcja nitrowania

Typowa reakcja nitrowania może również zostać uznana jako reakcja utlenienia-redukcji – w bilansie elektronowym oprócz atomów węgla uczestniczą również atomy azotu:

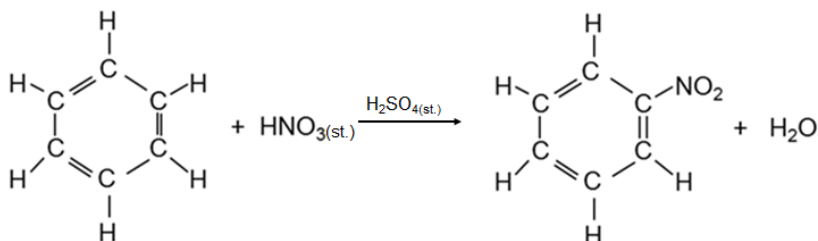
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



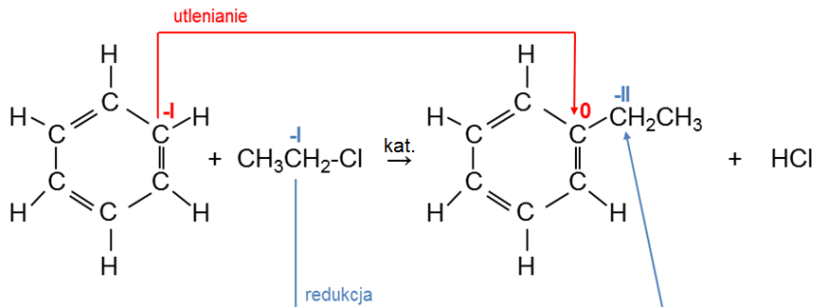
- uzgodnione równanie reakcji:



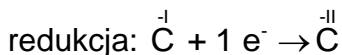
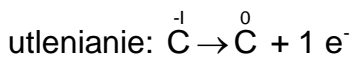
9.1.4.2.3. Reakcja alkilowania Friedla-Craftsa

Warto zwrócić uwagę, iż typowa reakcji alkilowania Friedla-Craftsa stanowi również przykład reakcji utlenienia-redukcji:

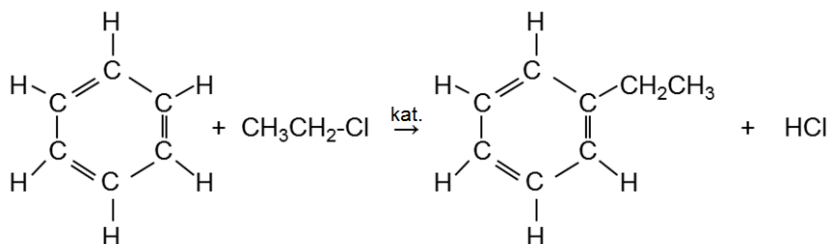
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



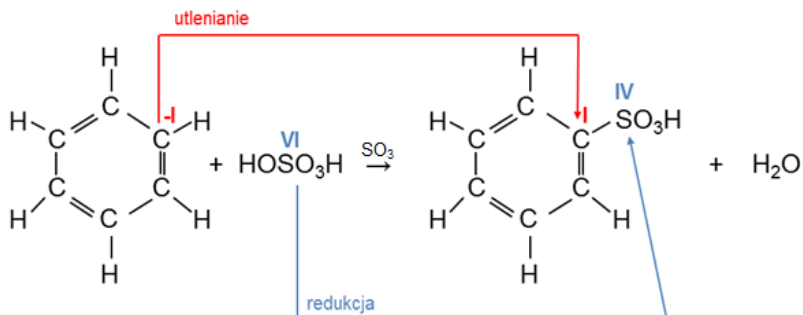
- uzgodnione równanie reakcji:



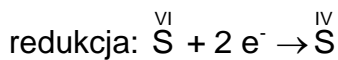
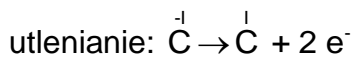
9.1.4.2.4. Reakcja sulfonowania arenów

Ciekawym przykładem reakcji utlenienia-redukcji jest reakcja sulfonowania benzenu – w tym przypadku w bilansie elektronowym uczestniczą również atomy siarki:

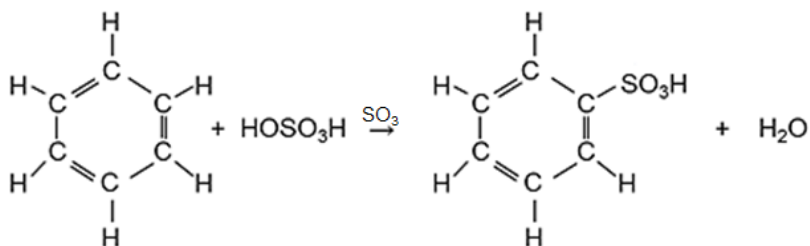
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

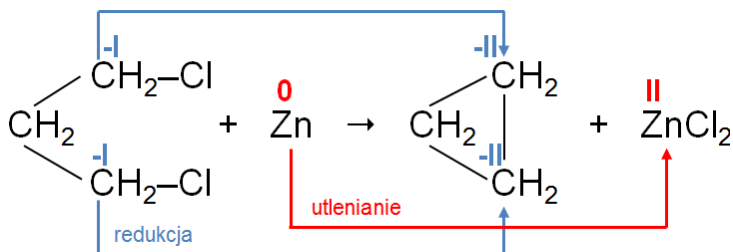


9.2. Halogenki alkilowe

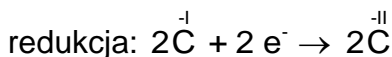
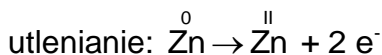
9.2.1. Cyklizacja halogenków dwupodstawionych

Cyklizacja dwupodstawionych związków łańcuchowych polega na przeprowadzeniu reakcji w taki sposób, aby przebiegało wewnątrzcząsteczkowe zamknięcie pierścienia. Przykładem takiej reakcji może być synteza cyklopropanu z 1,3-dichloropropanu pod działaniem cynku:

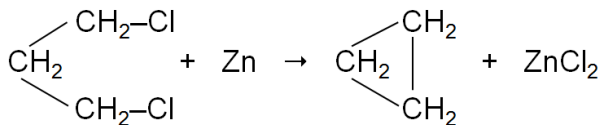
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



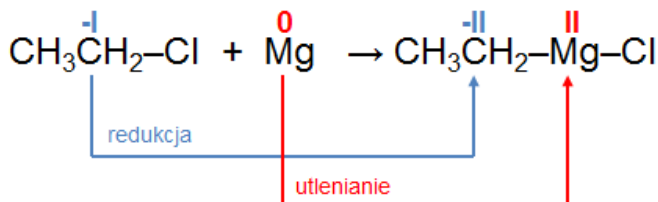
- uzgodnione równanie reakcji:



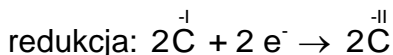
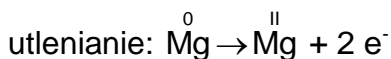
9.2.2. Reakcja Grignarda

Reakcja z odczynnikami Grignarda stanowi przykład reakcji utlenienia-redukcji, w wyniku której powstają przejściowe związki metaloorganiczne służące do syntezy węglowodorów:

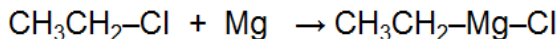
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

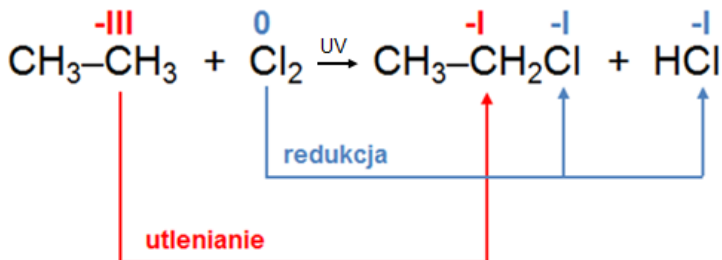


9.2.3. Otrzymywanie halogenków alkilów

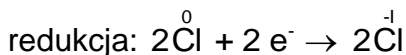
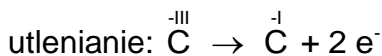
9.2.3.1. Reakcja halogenów z alkanami

Zdolność poszczególnych halogenów (fluorowców) do reakcji z alkanami zmienia się w bardzo szerokim zakresie – od bardzo reaktywnego fluoru, który reaguje wybuchowo, do jodu, który w ogóle nie reaguje z węglowodorami nasyconymi. Jedną z reakcji tego typu może być chlorowanie etanu:

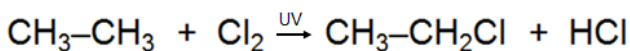
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



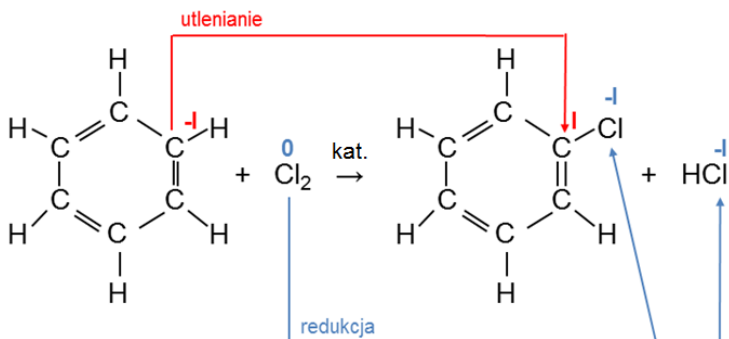
- uzgodnione równanie reakcji:



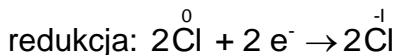
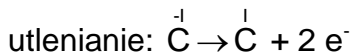
9.2.3.2. Chlorowanie arenów

Typowa reakcja chlorowania benzenu stanowi również przykład reakcji utlenienia-redukcji:

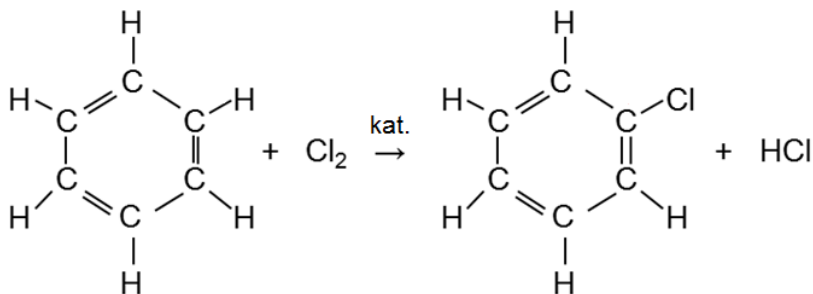
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:



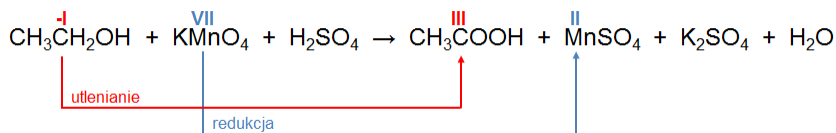
9.3. Alkohole i fenole

9.3.1. Reakcje utleniania

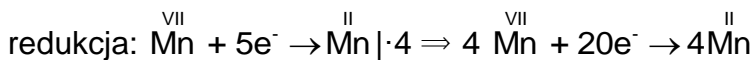
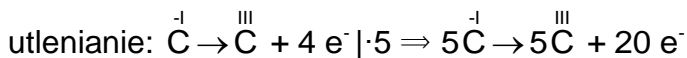
9.3.1.1. Utlenianie alkoholi manganianem(VII) potasu

Reakcja utleniania alkoholi manganianem(VII) potasu jest typowym przykładem reakcji utlenienia-redukcji z udziałem związków organicznych i nieorganicznych, np.:

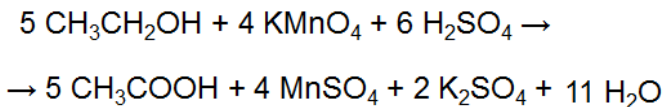
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



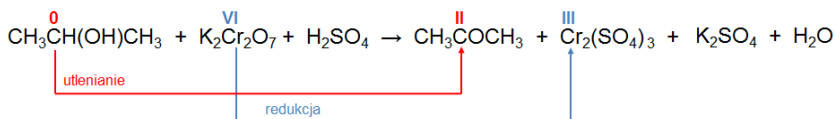
- uzgodnione równanie reakcji:



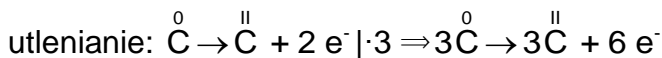
9.3.1.2. Utlenianie alkoholi dichromianem(VI) potasu

Podobnie jak w przypadku reakcja utleniania alkoholi manganianem(VII) potasu, utlenianie za pomocą dichromianu(VI) potasu jest typowym przykładem reakcji utlenienia-redukcji z udziałem związków organicznych oraz nieorganicznych, np.:

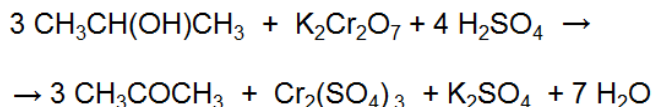
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



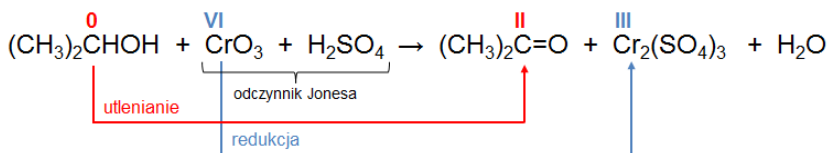
- uzgodnione równanie reakcji:



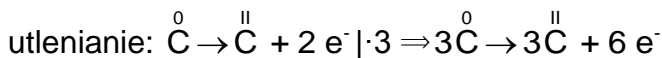
9.3.1.3. Utlenianie alkoholi za pomocą odczynnika Jonesa

Tlenek chromu(VI) w wodnym roztworze kwasu siarkowego(VI) stanowi tzw. odczynnik Jonesa. Przykład reakcji przedstawiono poniżej:

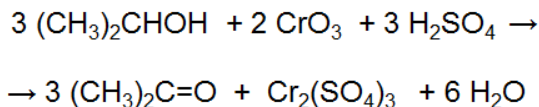
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



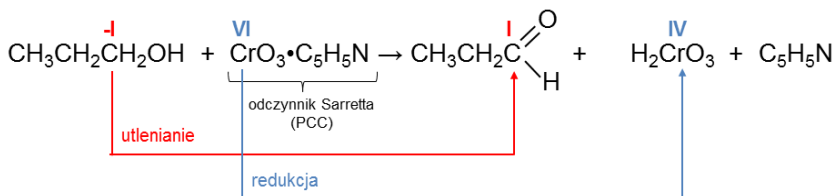
- uzgodnione równanie reakcji:



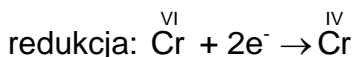
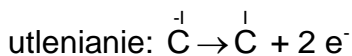
9.3.1.4. Utlenianie alkoholi za pomocą odczynnika Sarretta - PCC (chlorochromianu(VI) pirydyny)

Tlenek chromu(VI) z pirydyną w roztworze dichlorometanu stanowi tzw. odczynnik Sarretta – chlorochromian(VI) pirydyny, który alkohole I-rzędowe utlenia do aldehydu. Stanowi więc bardzo przydatny odczynnik w reakcjach otrzymywania aldehydów z alkoholi. Poniżej przedstawiono przykład reakcji z udziałem tego odczynnika:

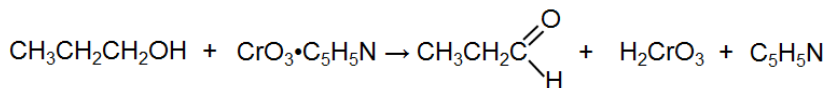
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



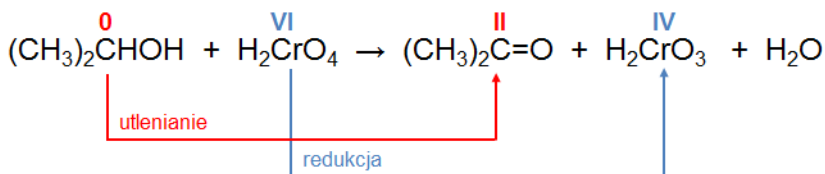
- uzgodnione równanie reakcji:



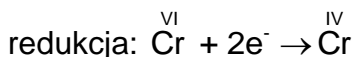
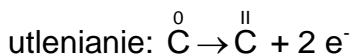
9.3.1.5. Utlenianie alkoholi za pomocą kwasu chromowego(VI)

Bardzo podobną reakcją do poprzednio omówionych jest utlenianie alkoholi za pomocą kwasu chromowego(VI), np.:

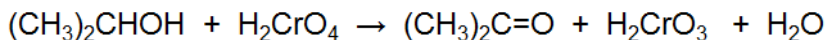
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



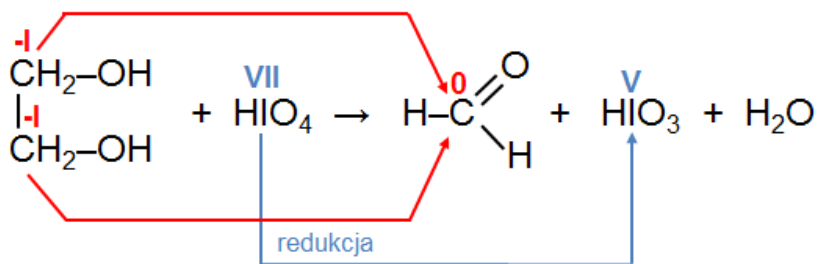
- uzgodnione równanie reakcji:



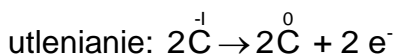
9.3.1.6. Utlenianie dioli kwasem jodowym(VII)

Bardzo interesującą reakcją utlenienia-redukcji jest utlenianie dioli (np. etan-1,2-diolu) za pomocą kwasu jodowego(VII) np.:

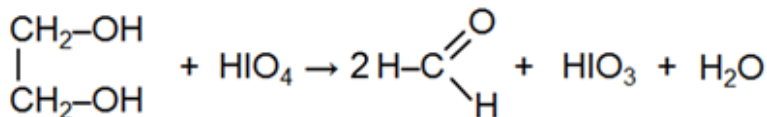
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



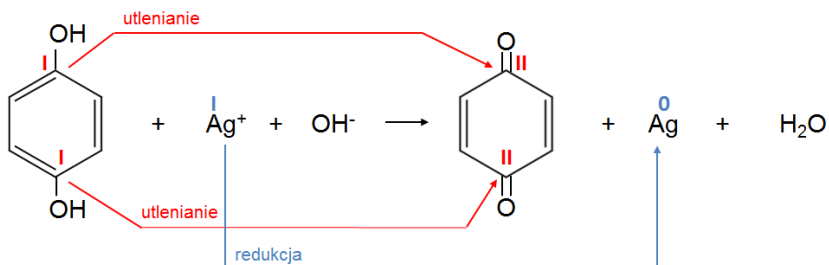
- uzgodnione równanie reakcji:



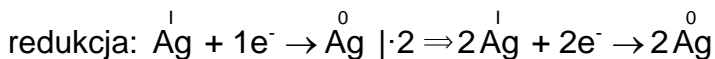
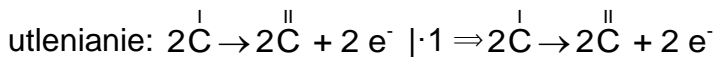
9.3.1.7. Utlenianie fenoli za pomocą jonów Ag^+ w środowisku zasadowym

Szczególnie wrażliwymi na utlenianie są di- i trihydroksyfenole. Przykładem może być utlenianie hydrochinonu do *p*-benzoquinonu w redukcji jonów srebra. Reakcja ta niegdyś była wykorzystywana w fotografii – hydrochinon pełnił rolę wywoływacza.

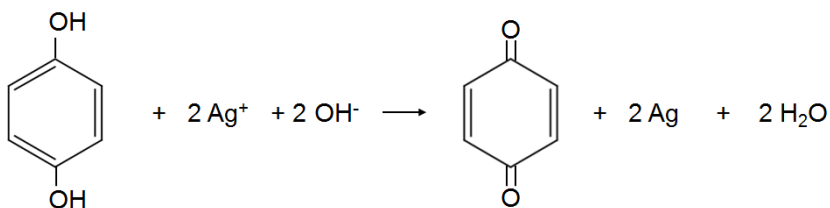
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:



9.4. Aldehydy i ketony

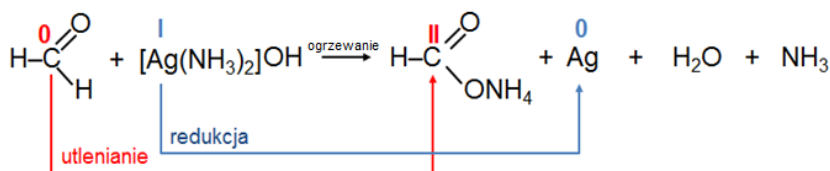
9.4.1. Utlenianie aldehydów i ketonów

Reakcje utleniania są przykładem reakcji uwidaczniających różnice między właściwościami chemicznymi aldehydów i ketonów. Aldehydy utleniają się znacznie łatwiej od ketonów – nawet pod wpływem bardzo słabych utleniaczy.

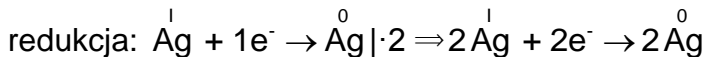
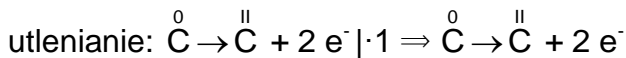
9.4.1.1. Utlenianie aldehydów za pomocą odczynnika Tollensa

Próba Tollensa stanowi jedną z najbardziej znanych reakcji aldehydów. Poniżej przedstawiono jedną z kilku możliwych wersji zapisu tej reakcji:

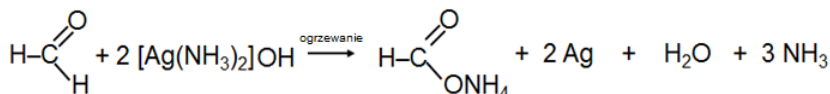
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



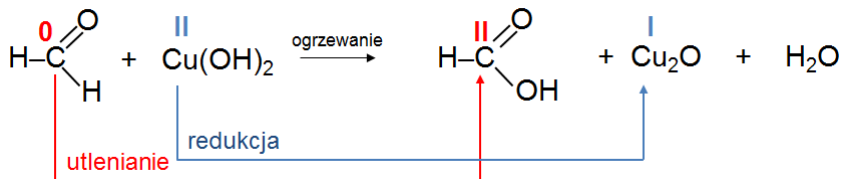
- uzgodnione równanie reakcji:



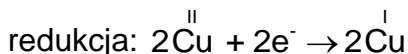
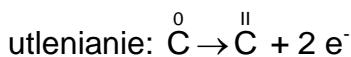
9.4.1.2. Utlenianie aldehydów za pomocą odczynnika Trommera

Próba Trommera stanowi jedną z najbardziej znanych reakcji aldehydów. Poniżej przedstawiono jedną z kilku możliwych wersji zapisu tej reakcji:

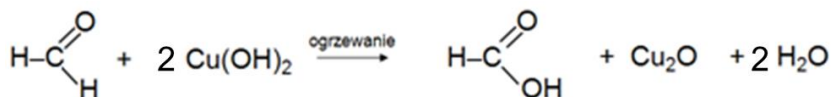
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



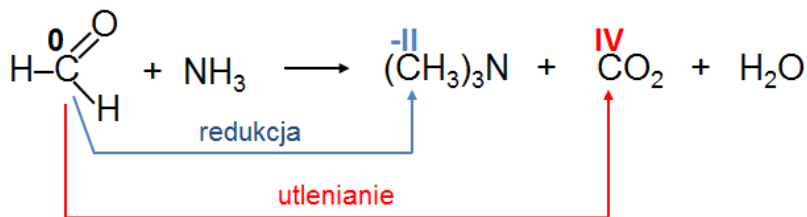
- uzgodnione równanie reakcji:



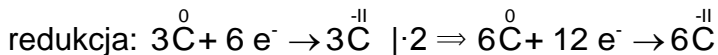
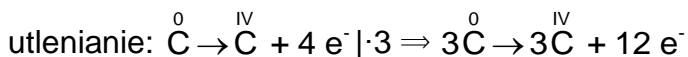
9.4.1.3. Utlenianie aldehydów amoniakiem

Aldehydy można również utlenić amoniakiem – jest to przykład reakcji dysproporcjonowania, np.:

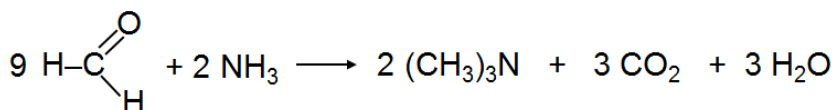
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



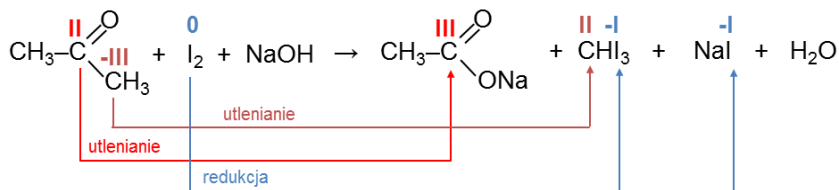
- uzgodnione równanie reakcji:



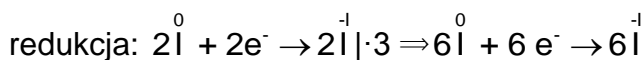
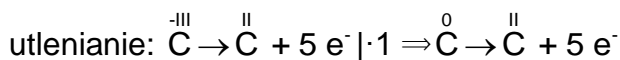
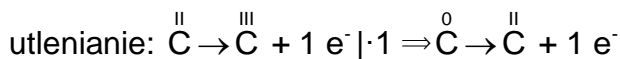
9.4.1.5. Próba jodoformowa

Metyloketony reagują z halogenem w obecności środowiska zasadowego dając charakterystyczny produkt – trihalogenometan (osad o żółtej barwie). Warto zwrócić uwagę, iż reakcja ta stanowi interesujący przykład reakcji utlenienia-redukcji:

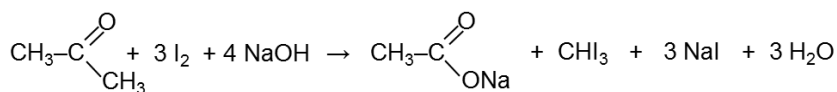
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



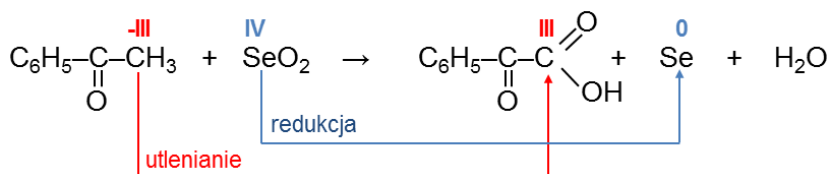
- uzgodnione równanie reakcji:



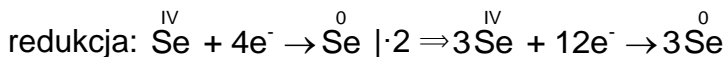
9.4.1.6. Utlenianie ketonów

Bardzo duże znaczenie posiada utlenianie ketonów za pomocą tlenku selenu(IV) – ten selektywnie działający utleniacz atakuje tylko wiązania C–H sąsiadujące z grupami karbonyłowymi, np.:

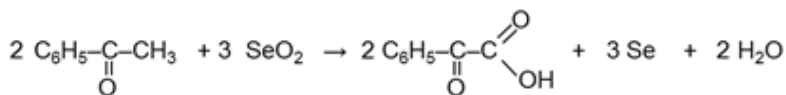
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

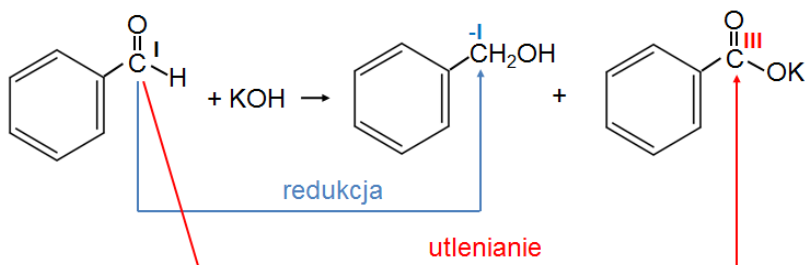


9.4.2. Reakcje dysproporcjonowania aldehydów

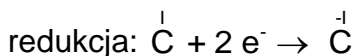
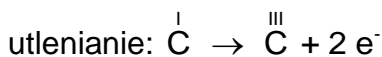
9.4.2.1. Reakcja Canizzaro

Reakcja Canizzaro jest „sztandarowym” przykładem reakcji dysproporcjonowania aldehydów, np.:

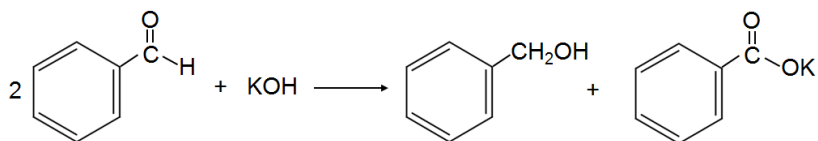
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



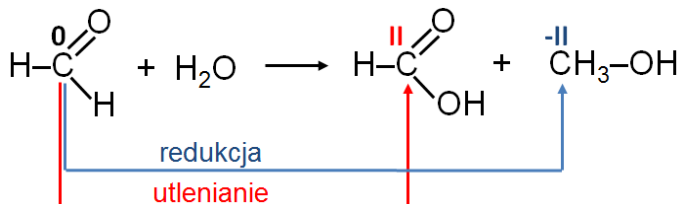
- uzgodnione równanie reakcji:



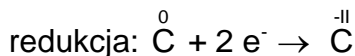
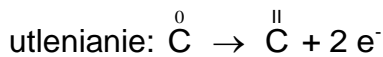
9.4.2.2. Reakcja autodysproporcjonowania metanal

Z punktu widzenia reakcji utlenienia-redukcji, ciekawym przykładem jest reakcji autodysproporcjonowania metanal pod wpływem wody:

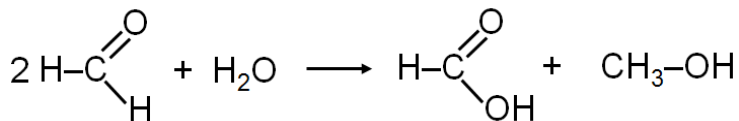
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

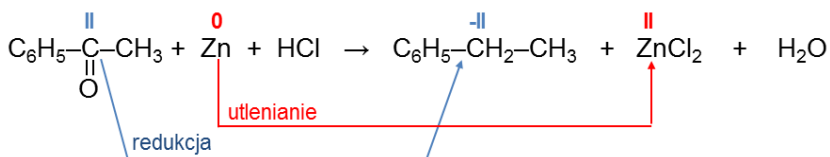


9.4.3. Reakcje redukcji aldehydów i ketonów

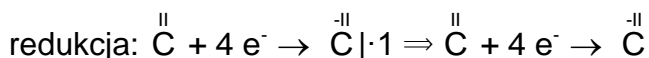
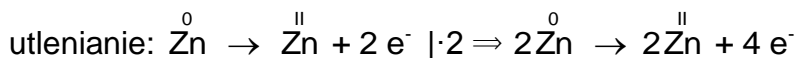
9.4.3.1. Redukcja Clemmensena

Reakcja aldehydów czy ketonów z amalgamatem cynku w kwasie chlorowodorowym prowadzi do zastąpienia karbonylowego atomu tlenu atomami wodoru, np.:

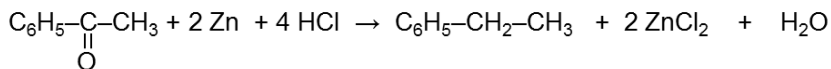
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



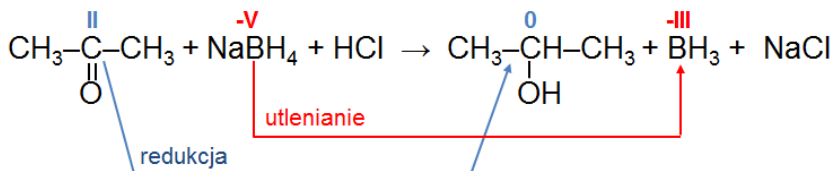
- uzgodnione równanie reakcji:



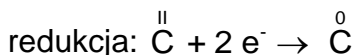
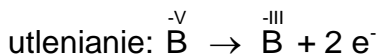
9.4.3.2. Redukcja za pomocą NaBH₄

W reakcjach redukcji aldehydów i ketonów, popularnym odczynnikiem jest tetrahydroksoboran sodu, np.:

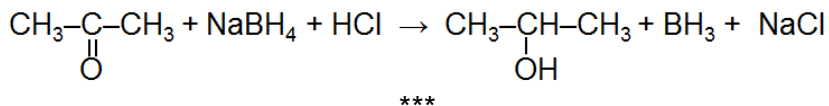
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

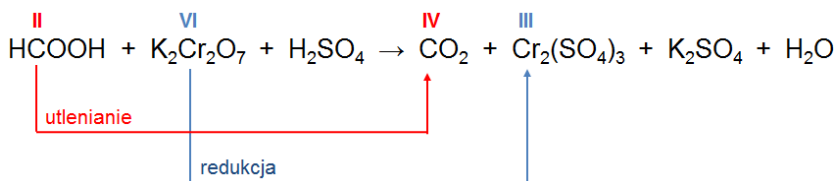


9.5. Kwasy karboksylowe

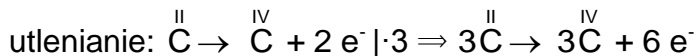
9.5.1. Utlenianie kwasów karboksylowych za pomocą dichromianu(VI) potasu

Kwasy karboksylowe mogą być utlenione za pomocą dichromianu(VI) potasu dając jako produkt utlenienia – tlenek węgla(IV), np.:

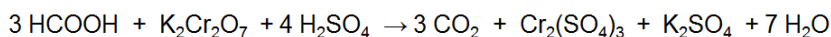
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:

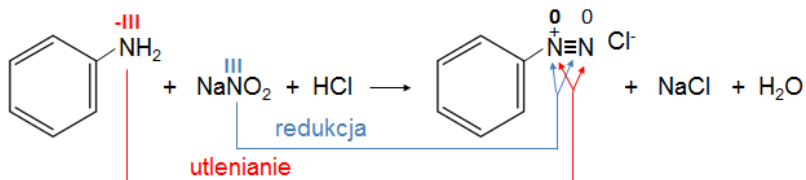


9.6. Organiczne związki azotu

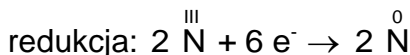
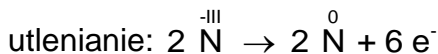
9.6.1. Synteza soli diazoniowych

Pierwszorzędowe aminy aromatyczne reagują z kwasem azotowym(III), tworząc trwałe sole arenodiazoniowe o ogólnym wzorze: $\text{Ar-N}^+\equiv\text{N X}^-$, np.:

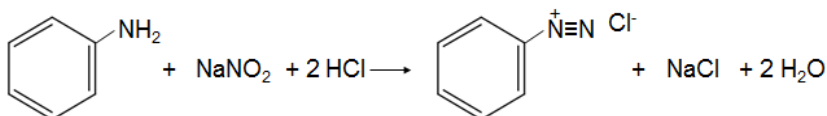
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji (po podzieleniu dwustronnie przez 2):

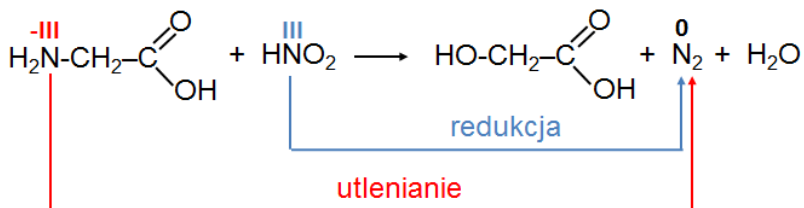


9.6.2. Reakcja van Slyke'a

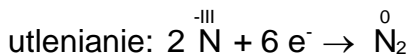
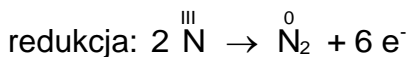
Bardzo interesującą reakcją z punktu widzenia reakcji utlenienia-redukcji jest reakcja van Slyke'a, np.:

- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku

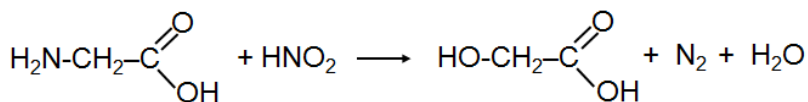
reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji (po podzieleniu dwustronnie przez 2):

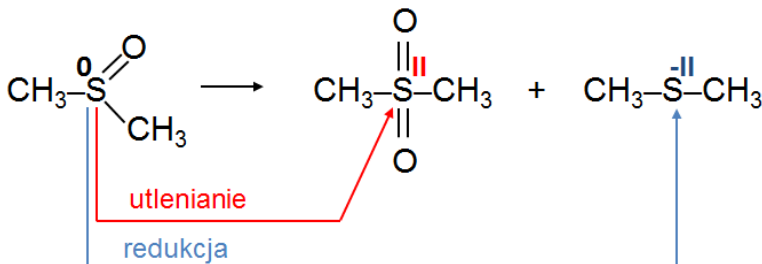


9.7. Organiczne związki siarki

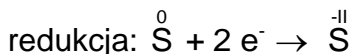
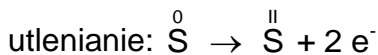
9.7.1. Dysproporcjonowanie tlenków sulfonowych

Tak jak podano wcześniej, ciekawym przykładem reakcji utlenienia-redukcji jest reakcji dysproporcjonowania tlenków sulfonowych, np.:

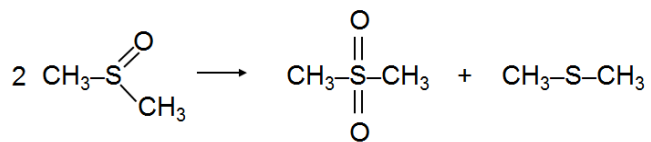
- równanie reakcji z przypisanymi stopniami utlenienia atomów, które zmieniają swój stopień utlenienia w toku reakcji utlenienia-redukcji oraz zaznaczone procesy utlenienia i redukcji:



- bilans elektronowy:



- uzgodnione równanie reakcji:



Bibliografia

Akgul, G., Kruse, A., Hydrothermal disproportionation of formaldehyde at subcritical conditions, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013, 73.

Atkins, P. W., *Podstawy chemii fizycznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999.

Berg, J., Tymoczko, J., Stryer, L., *Biochemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2009.

Bernard, P., *Uzgadnianie równań reakcji metodą równań połówkowych i bilansu elektronowego*, Niedziałki, 2012, 1.

Biełański, A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, t.1., Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006.

Blaut, M., Muller, V., Fiebig, K., Gottschalk, G., Sodium ions and an energized membrane required by *Methanosarcina barkeri* for the oxidation of methanol to the level of formaldehyde, *Journal of Bacteriology*, 1985, 164 (1).

Bruckner, R., *Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanisms*, Academic Press, 2002.

Burewicz, A., Gulińska, H., *Dydaktyka chemii*, Wydawnictwo Naukowe UAM, 2002.

Calzaferri, G., Oxidation numbers, *Journal of chemical education*, 1999, 76(3).

Chmielewski, P., Jezierski, A., *Chemia – słownik encyklopedyczny*, Wydawnictwo Europa, 2001.

Cieślak-Golonka, M., Starosta, J., Wasilewski, M., *Wstęp do Chemii Koordynacyjnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010.

DeWit, D., Przewidywanie produktów reakcji nieorganicznych jako ćwiczenie w chemicznym myśleniu krytycznym, *Chemia w szkole*, 2006, 265.

Doroszewski, W., *Słownik języka polskiego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, <http://doroszewski.pwn.pl/> (data dostępu: 20-02-2015).

Ellis, J., Adventures with substances containing metals in negative oxidation states, *Inorganic chemistry*, 2006, 45 (8).

Ferguson, L., Balancing equations for organic oxidation-reduction reactions, *Journal of Chemical Education*, 1945, 88 (3).

Głowacki, J., Kulig, J., Reakcje redoks w procesie nauczania chemii, *Chemia w szkole*, 2007, 266.

Gupta, V., Ganegoda, H., Engelhard, M., Terry, J., Linford, M., Assigning Oxidation States to Organic Compounds via Predictions from X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Discussion of Approaches and Recommended Improvements, *Journal of Chemical Education*, 2013, 91(2).

Haas, R., Balancing ionic equations by the method of undetermined coefficients, *Journal of Chemical Education*, 1962, 39 (10).

Halkides, C., Assigning and using oxidation numbers in biochemistry lecture courses, *Journal of Chemical Education*, 2000, 77 (11).

Herczak, M., Jak uczyć podstaw chemii?, *Chemia w szkole*, 2006, 265.

Jensen, W., Oxidation States versus Oxidation Numbers, *Journal of Chemical Education*, 2011, 88(12).

Jensen, W., The origin of the oxidation-state concept, *Journal of chemical Education*, 2007, 84 (9).

Jones, L., Atkins, P., *Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, str. 120, 345.

Jørgensen, C., *Oxidation numbers and oxidation states*, Springer Science & Business Media, 2012.

Jurowski, K., Krzeczowska, M., Jurowska, A., *Approaches To Determining the Oxidation State of Nitrogen and Carbon Atoms in Organic Compounds for High School Students*,

Journal of Chemical Education, 2015, (DOI: 10.1021/ed500645v).

Kauffman, J., Simple method for determination of oxidation numbers of atoms in compounds, Journal of Chemical Education, 1986, 63 (6).

Kettle, S., Fizyczna chemia nieorganiczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999.

Kharasch, N., Organic Sulfur Compounds, Pergamon Press, 1961.

Kolb, D., Balancing complex redox equations by inspection, Journal of Chemical Education, 1981, 58 (8).

Kolb, D., More on balancing redox equations, Journal of Chemical Education, 1979, 56.

Kolditz, L., Chemia nieorganiczna, *t.I.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1994.

Kozyra, P. (red.), Chemia – słownik szkolny, Zielona Sowa, 2004.

Krzczkowska, M., Chemia – System Mądrego Szukania (SMS), Park, 2005.

Krzczkowska, M., Loch, J., Mizera, A., Repetytorium* liceum chemia, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010.

Lautenschläger, K. – H., Schröter, W., Wanninger, A., Nowoczesne kompendium chemii, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007.

Ling, J., Easy chem., Goodman Publisher, 1979.

Loock, H., Expanded definition of the oxidation state, Journal of Chemical Education, 2010, 88 (3).

Łuczyński, M., Wilamowski, J., Góra, M., Kozik, B., Smoczyńska, L., Podstawy chemii organicznej, Wydawnictwo UWM, 2007.

Mastalerz, P., Chemia organiczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1986.

Matalon, S., Golden, S., Ottolenghi, M., Nature of the visible absorption bands in metal-amine solutions, The Journal of Physical Chemistry, 1969, 73 (9).

Matysikowa, A., Chemia w testach, *t.1.*, WSiP, 1998..

Matysikowa, Z., Karczyński, F., Bąk, T., Zbiór zadań z chemii nieorganicznej, Państwowe Zakłady Wydawnictw Szkolnych, 1973.

McMurry, J., Chemia organiczna, *t.2.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005.

McMurry, J., Chemia organiczna, *t.4.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005.

McNaught A., i inni, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997, <http://goldbook.iupac.org>.

Menzek, A., A new approach to understanding oxidation-reduction of compounds in organic chemistry, *Journal of Chemical Education*, 2002, 79 (6).

Mizerski, W., Równania reakcji chemicznych (II), *Kurier chemiczny*, 1991, 2.

Nelson, R., Redox challenges, *Journal of Chemical Education*, 1997, 74 (11).

Packer, J., Woodgate, S., Lewis structures, formal charge, and oxidation numbers: A more user-friendly approach, *Journal of Chemical Education*, 1991, 68(6).

Pajdowski, J., *Chemia ogólna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1993.

Parkin, G., Valence, Oxidation number, and formal charge: three related but fundamentally different concepts, *Journal of chemical education*, 2006, 83(5).

Pauling, L., Pauling, P., *Chemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1983.

Praca zbiorowa, *Encyklopedia szkolna - chemia*, WSiP, 2001.

Roztocki, K., Jurowska, A., Krzeczowska, M., Jurowski, K., Różne oblicza układu okresowego, *Scientiae et Didactics*, 2015.

Silverstein, T. P., Oxidation and Reduction: Too Many Definitions?, *Journal of Chemical Education*, 2010, 88(3).

Solomon, E., Berg, L., Martin, D., Villee, C., *Biologia, Multico*, 2000.

Ufnalski, W., *Chemia w szkole średniej*, WNT, Warszawa, Polska, 2010.

VanderWerf, C., Balancing oxidation-reduction equations in organic chemistry, *Journal of Chemical Education*, 1945, 22 (5).

Wolf, A., Oxidation numbers and their limitations, *Journal of Chemical Education*, 1988, 65 (1).

Большая советская энциклопедия, 1970-1979.

Od recenzenta

Autorzy w monografii przedstawiają zarówno podstawowe definicje, jak i zasady oraz reguły dotyczące podstaw reakcji utlenienia-redukcji z udziałem związków organicznych. Do tej pory w polskiej literaturze fachowej, a nawet światowej, zagadnienia związane z ustalaniem współczynników stechiometrycznych w równaniach zawierających związki organiczne, nie były poruszane. Niniejsza monografia jest pierwszą na rynku polskim, która w wyczerpujący sposób przedstawia metodologie umożliwiające właściwy dobór stopni utlenienia dla atomów węgla, azotu, tlenu, siarki oraz fosforu w związkach organicznych. Przedstawione w monografii pojęcia wskazują na dużą różnorodność interpretacji i rozumienia pojęcia stopnia utlenienia. Na uwagę zasługuje również bogaty przegląd literatury i dyskusja zasad oraz reguł, z których wynikają bardzo jasne i nie budzące wątpliwości wnioski wysunięte przez Autorów. Mocną stroną monografii jest również fakt, że oprócz zwykłego opisu oraz dogłębnej dyskusji teorii w rozdziałach znalazły się konkretne przykłady równań reakcji utlenienia-redukcji, pozwalające na krok po kroku dogłębne rozumienie tematu. Ponadto, obszernie komentarze pokazują omawiane problemy w bardzo zrozumiałym sposób.

Książka napisana jest przystępnym językiem, nawet dla kogoś o małej wiedzy w tej dziedzinie. Z pewnością sięgnie po nią szerokie grono odbiorców, zainteresowanych zrozumieniem i poszerzeniem wiedzy na temat reakcji utleniania-redukcji. Z uwagi na to, że monografia została wydana w postaci elektronicznej (e-book) na pewno możliwy będzie przekaz do jak najszerszego grona odbiorców.

Unikatowa książka! Serdecznie polecam!

dr hab. Anna Ściśnarska-Czarnecka

Od wydawnictwa

Wydawnictwo **Scientiae et Didactics** przekazuje Czytelnikom **pierwszą w Polsce** monografię, w której przedstawiono dogłębny opis różnorodnych zagadnień z tematyką stopnia utlenienia oraz reakcji utlenienia-redukcji w odniesieniu do chemii organicznej i biochemii. Monografia ta została napisana przez doświadczonych dydaktyków-naukowców z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

Pozycja ta może być przydatna dla studentów pierwszych lat studiów wydziałów chemicznych uniwersytetów oraz politechnik na kierunkach chemicznych, a także na kierunkach pokrewnych – ochrona środowiska, biologia, biochemia, farmacja i innych.

ISBN

978-83-941637-8-5

SCIENTIAE
ET DIDACTICS

